

【特許請求の範囲】

【請求項1】 導電性基板と、導電性基板の一表面側に形成された強電界ドリフト層と、該強電界ドリフト層上に形成された導電性薄膜とを備え、導電性薄膜を導電性基板に対して正極として電圧を印加することにより導電性基板から注入された電子が強電界ドリフト層をドリフトし導電性薄膜を通して放出される電界放射型電子源であって、強電界ドリフト層は、多孔質半導体層を比較的低温で酸化する酸化工程を含むプロセスにより形成されてなることを特徴とする電界放射型電子源。

【請求項2】 上記酸化工程は、液体中にて多孔質半導体層を酸化する工程であることを特徴とする請求項1記載の電界放射型電子源。

【請求項3】 上記液体は、酸よりなることを特徴とする請求項2記載の電界放射型電子源。

【請求項4】 上記酸は、 HNO_3 、 H_2SO_4 、王水からなる群より選択されることを特徴とする請求項3記載の電界放射型電子源。

【請求項5】 上記多孔質半導体層は、多孔質単結晶シリコンよりなることを特徴とする請求項1ないし請求項4のいずれかに記載の電界放射型電子源。

【請求項6】 上記多孔質半導体層は、多孔質多結晶シリコンよりなることを特徴とする請求項1ないし請求項4のいずれかに記載の電界放射型電子源。

【請求項7】 導電性基板と、導電性基板の一表面側に形成された酸化した多孔質半導体層よりなる強電界ドリフト層と、該強電界ドリフト層上に形成された導電性薄膜とを備え、導電性薄膜を導電性基板に対して正極として電圧を印加することにより導電性基板から注入された電子が強電界ドリフト層をドリフトし導電性薄膜を通して放出される電界放射型電子源の製造方法であって、上記多孔質半導体層の酸化にあたっては、比較的低温で上記多孔質半導体層を酸化する主酸化処理過程を備えることを特徴とする電界放射型電子源の製造方法。

【請求項8】 上記主酸化処理過程は、液体中で上記多孔質半導体層を酸化することを特徴とする請求項7記載の電界放射型電子源の製造方法。

【請求項9】 上記液体は、酸よりなることを特徴とする請求項8記載の電界放射型電子源の製造方法。

【請求項10】 上記主酸化処理過程は、多孔質半導体層を電解質溶液中で電気化学的に酸化することを特徴とする請求項7または請求項8記載の電界放射型電子源の製造方法。

【請求項11】 上記電解質溶液は、酸よりなることを特徴とする請求項10記載の電界放射型電子源の製造方法。

【請求項12】 上記主酸化処理工程の以前と以後との少なくとも一方に、熱酸化法により上記多孔質半導体層の酸化を行う補助酸化処理過程を備えることを特徴とする請求項7ないし請求項11のいずれかに記載の電界放

射型電子源の製造方法。

【請求項13】 上記主酸化処理過程の前に、酸化性溶液により上記多孔質半導体層の酸化を行う前酸化処理過程を備えることを特徴とする請求項7ないし請求項11のいずれかに記載の電界放射型電子源の製造方法。

【請求項14】 導電性基板と、導電性基板の一表面側に形成された酸化した多孔質半導体層よりなる強電界ドリフト層と、該強電界ドリフト層上に形成された導電性薄膜とを備え、導電性薄膜を導電性基板に対して正極として電圧を印加することにより導電性基板から注入された電子が強電界ドリフト層をドリフトし導電性薄膜を通して放出される電界放射型電子源の製造方法であって、上記多孔質半導体層の酸化にあたっては、熱酸化法によって上記多孔質半導体層の酸化を行う前に酸化性溶液により上記多孔質半導体層の酸化を行う前酸化処理過程を備えることを特徴とする電界放射型電子源の製造方法。

【請求項15】 上記主酸化処理過程および上記補助酸化処理過程よりも前に、酸化性溶液により上記多孔質半導体層の酸化を行う前酸化処理過程を備えることを特徴とする請求項12記載の電界放射型電子源の製造方法。

【請求項16】 上記主酸化処理過程は、酸素とオゾンとの少なくとも一方を含むガス雰囲気で上記多孔質半導体層に紫外光を照射する処理、酸素とオゾンとの少なくとも一方を含むガス雰囲気で上記多孔質半導体層をプラズマにさらす処理、少なくともオゾンを含むガス雰囲気で上記多孔質半導体層の加熱を行う処理、上記多孔質半導体層に紫外光を照射するとともに上記多孔質半導体層の加熱を行う処理、酸素とオゾンとの少なくとも一方を含むガス雰囲気で上記多孔質半導体層に紫外光を照射するとともに上記多孔質半導体層の加熱を行う処理の少なくとも1つの処理により、上記多孔質半導体層を酸化することを特徴とする請求項7記載の電界放射型電子源の製造方法。

【請求項17】 導電性基板と、導電性基板の一表面側に形成された酸化した多孔質半導体層よりなる強電界ドリフト層と、該強電界ドリフト層上に形成された導電性薄膜とを備え、導電性薄膜を導電性基板に対して正極として電圧を印加することにより導電性基板から注入された電子が強電界ドリフト層をドリフトし導電性薄膜を通して放出される電界放射型電子源の製造方法であって、導電性薄膜を形成した後に、酸素とオゾンとの少なくとも一方を含むガス雰囲気中で紫外光を照射する処理、酸素とオゾンとの少なくとも一方を含むガス雰囲気中でプラズマにさらす処理、少なくともオゾンを含むガス雰囲気中で加熱を行う処理、紫外光を照射するとともに加熱を行う処理、酸素とオゾンとの少なくとも一方を含むガス雰囲気中で紫外光を照射するとともに加熱を行う処理の少なくとも1つの処理を行うことを特徴とする電界放射型電子源の製造方法。

【請求項18】 上記主酸化処理過程の以前と以後との

少なくとも一方に、熱酸化法により上記多孔質半導体層を酸化する補助酸化処理過程を備えることを特徴とする請求項 16 または請求項 17 記載の電界放射型電子源の製造方法。

【請求項 19】 上記主酸化処理過程の以前と以後との少なくとも一方に、酸により上記多孔質半導体層の酸化を行う補助酸化処理過程を備えることを特徴とする請求項 16 または請求項 17 記載の電界放射型電子源の製造方法。

【請求項 20】 上記主酸化処理過程の前に、酸化性溶液により上記多孔質半導体層の酸化を行う前酸化処理過程を備えることを特徴とする請求項 16 または請求項 17 記載の電界放射型電子源の製造方法。

【請求項 21】 上記主酸化処理過程および上記補助酸化処理過程よりも前に、酸化性溶液により上記多孔質半導体層の酸化を行う前酸化処理過程を備えることを特徴とする請求項 18 または請求項 19 記載の電界放射型電子源の製造方法。

【請求項 22】 上記多孔質半導体層は、多孔質単結晶シリコンよりなることを特徴とする請求項 7 ないし請求項 21 のいずれかに記載の電界放射型電子源の製造方法。

【請求項 23】 上記多孔質半導体層は、多孔質多結晶シリコンよりなることを特徴とする請求項 7 ないし請求項 21 のいずれかに記載の電界放射型電子源の製造方法。

【請求項 24】 上記導電性基板は、n 形シリコン基板であることを特徴とする請求項 7 ないし請求項 23 のいずれかに記載の電界放射型電子源の製造方法。

【請求項 25】 上記導電性基板は、絶縁性基板と絶縁性基板の一表面側に形成された導電性膜とからなることを特徴とする請求項 7 ないし請求項 23 のいずれかに記載の電界放射型電子源の製造方法。

【請求項 26】 上記絶縁性基板は、ガラス基板よりなることを特徴とする請求項 25 記載の電界放射型電子源の製造方法。

【請求項 27】 上記絶縁性基板は、セラミック基板よりなることを特徴とする請求項 25 記載の電界放射型電子源の製造方法。

【請求項 28】 上記多孔質半導体層は、半導体層に陽極酸化処理を施すことにより形成することを特徴とする請求項 7 ないし請求項 27 のいずれかに記載の電界放射型電子源の製造方法。

【請求項 29】 上記酸は、硝酸、硫酸、王水からなる群より選択されることを特徴とする請求項 9 または請求項 11 または請求項 19 記載の電界放射型電子源の製造方法。

【請求項 30】 上記酸化性溶液は、硝酸、硫酸、塩酸、過酸化水素水からなる群より選択される 1 種若しくは 2 種以上の酸化剤からなることを特徴とする請求項 1

3 または請求項 14 または請求項 15 または請求項 20 または請求項 21 記載の電界放射型電子源の製造方法。

【請求項 31】 上記酸化性の溶液は、酸化速度が速くなるように加熱されてなることを特徴とする請求項 30 記載の電界放射型電子源の製造方法。

【請求項 32】 請求項 1 ないし請求項 6 のいずれかに記載の電界放射型電子源と、該電界放射型電子源に対向配置され電界放射型電子源との間の空間が真空中に保たれるフェースプレートと、フェースプレートにおける電界放射型電子源との対向面側に設けられたコレクタ電極と、コレクタ電極における電界放射型電子源との対向面側に設けられ電界放射型電子源からの電子線を受けて可視光領域の光を発光する蛍光体層とを備えてなることを特徴とするディスプレイ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、半導体材料を用いて電界放射により電子線を放射するようにした電界放射型電子源およびその製造方法およびディスプレイに関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来より、電界放射型電子源として、例えば米国特許 3665241 号などに開示されているいわゆるスピント (Spindt) 型電極と呼ばれるものがある。このスピント型電極は、微小な三角錐状のエミッタチップを多数配置した基板と、エミッタチップの先端部を露出させる放射孔を有するとともにエミッタチップに対して絶縁された形で配置されたゲート層とを備え、真空中にてエミッタチップをゲート層に対して負極として高電圧を印加することにより、エミッタチップの先端から放射孔を通して電子線を放射するものである。

【0003】 しかしながら、スピント型電極は、製造プロセスが複雑であるとともに、多数の三角錐状のエミッタチップを精度良く構成することが難しく、例えば平面発光装置やディスプレイなどへ応用する場合に大面積化が難しいという問題があった。また、スピント型電極は、電界がエミッタチップの先端に集中するので、エミッタチップの先端の周りの真空度が低くて残留ガスが存在するような場合、放射された電子によって残留ガスがプラズマにイオン化され、プラズマがエミッタチップの先端に衝突するから、エミッタチップの先端がダメージ (例えば、イオン衝撃による損傷) を受け、放射される電子の電流密度や効率などが不安定になったり、エミッタチップの寿命が短くなってしまうという問題が生じる。したがって、スピント型電極では、この種の問題の発生を防ぐために、高真空 (約 10^{-6} Pa ~ 約 10^{-8} Pa) で使用する必要があり、コストが高くなるとともに、取扱いが面倒になるという不具合があった。

【0004】 この種の不具合を改善するために、MIM

(Metal Insulator Metal)方式やMOS(Metal Oxide Semiconductor)型の電界放射型電子源が提案されている。前者は金属-絶縁膜-金属、後者は金属-酸化膜-半導体の積層構造を有する平面型の電界放射型電子源である。しかしながら、このタイプの電界放射型電子源において電子の放射効率を高めるためには(多くの電子を放射させるためには)、上記絶縁膜や上記酸化膜の膜厚を薄くする必要があるが、上記絶縁膜や上記酸化膜の膜厚を薄くしすぎると、上記積層構造の上下の電極間に電圧を印加した時に絶縁破壊を起こす恐れがあり、この

ような絶縁破壊を防止するためには上記絶縁膜や上記酸化膜の膜厚の薄膜化に制約があるので、電子の放出効率(引き出し効率)をあまり高くできないという不具合があった。

【0005】また、近年では、特開平8-250766号公報に開示されているように、シリコン基板などの単結晶の半導体基板を用い、その半導体基板の一表面を陽極酸化することにより多孔質半導体層(多孔質シリコン層)を形成して、その多孔質半導体層上に金属薄膜を形成し、半導体基板と金属薄膜との間に電圧を印加して電

子を放射させるように構成した電界放射型電子源(半導体冷電子放出素子)が提案されている。

【0006】しかしながら、上述の特開平8-250766号公報に記載の電界放射型電子源では、基板が半導体基板に限られるので、大面積化やコストダウン化が難しいという不具合がある。また、特開平8-250766号公報に記載の電界放射型電子源では電子放出時にいわゆるポッピング現象が生じやすく、放出電子量にむら

が起りやすいので、平面発光装置やディスプレイなどに応用すると、発光むらができてしまうという不具合がある。

【0007】そこで、本願発明者らは、特願平10-272340号、特願平10-272342号、特願平10-271876号などにおいて、多孔質層たる多孔質多結晶シリコン層を急速加熱法により酸化する急速熱酸化(Rapid Thermal Oxidation: RTO)技術にて酸化することによって、導電性基板(例えば、金属薄膜)と導電性薄膜との間に介在し導電性基板から注入された電子がドリフトする強電界ドリフト層を形成した電界放射型電子源を提案した。

【0008】ここにおいて、多孔質多結晶シリコン層は、導電性基板上の多結晶シリコン層を陽極酸化処理によって多孔質化することにより形成している。陽極酸化処理に用いる電解液としては、フッ化水素水溶液とエタノールとを略1:1で混合した液を用いている。また、急速加熱法によって多孔質多結晶シリコン層の酸化を行う場合の条件としては、ランプアニール装置を使用し、乾燥酸素中で酸化温度を800℃~900℃の温度範囲内で設定し、酸化時間を30分~120分の範囲内で設定することが提案されている(上記特願平10-271

876号)。また、導電性薄膜は、強電界ドリフト層の表面に到達した電子(該到達した電子はホットエレクトロンと考えられる)が該導電性薄膜内で散乱されることなくトンネルして真空中へ放出する必要があるので、膜厚が10nm程度の金薄膜などにより形成されている。この電界放射型電子源では、電子放出特性の真空度依存性が小さく且つ電子放出時にポッピング現象が発生せず安定して電子を放出することができ、また、導電性基板として単結晶シリコン基板などの半導体基板の他にガラス基板などに導電性膜(例えば、ITO膜)を形成した基板などを使用することもできるから、従来のように半導体基板を多孔質化した多孔質半導体層を利用する場合やスピント型電極に比べて、電子源の大面積化および低コスト化が可能になる。なお、この種の電界放射型電子源を利用してディスプレイ装置を構成する場合には、金属薄膜を所定形状にパターニングする必要がある。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上述の特願平10-272340号、特願平10-272342号、特願平10-271876号に提案した電界放射型電子源では、導電性基板の耐熱温度以上に急速熱酸化の酸化温度を上げることができないので、基板の材料や導電性膜(例えば、ITO膜)の材料が制限され、基板の大口径化(大面積化)が制約されるという不具合があった。

【0010】また、上述のように陽極酸化処理にて形成された多孔質半導体層(多孔質多結晶シリコン層または多孔質シリコン層)は、陽極酸化処理において電解液としてフッ化水素水溶液とエタノールとの混合液を利用しているので、シリコン原子が水素原子によって終端されることになる。このため、上述の特願平10-272340号、特願平10-272342号、特願平10-271876号のように陽極酸化処理にて形成された多孔質半導体層に急速熱酸化を行うことにより酸化膜を成長すると、酸化膜中に水素原子が残ったり、Si-OHの結合が生じたりして、SiO₂という構造の緻密な酸化膜にはなりにくく絶縁耐圧が低くなってしまうという不具合があった。また、強電界ドリフト層中の水素の含有量が比較的多くなり、強電界ドリフト層中の水素の分布が経時変化する(例えば、水素原子が強電界ドリフト層の表面から脱離することにより、電子放出効率の経時安定性が悪くなる恐れがある。

【0011】また、上述の特願平10-272340号、特願平10-272342号、特願平10-271876号に提案した電界放射型電子源では、特開平8-250766号公報に開示された電界放射型電子源に比べて低コスト化が可能であり且つ電子を安定して高効率で放出することができるものの、電子の放出効率のより一層の高効率化が望まれている。

【0012】本発明は上記事由に鑑みて為されたもので

あり、第1の目的は、大面積化および低コストが容易な電界放射型電子源を提供することであり、第2の目的は、電子放出効率の経時変化が少なく且つ絶縁耐圧の高い電界放射型電子源の製造方法を提供することであり、第3の目的は、電子を安定して高効率で放出できる低コストの電界放射型電子源の製造方法を提供することにある。

【0013】

【課題を解決するための手段】請求項1の発明は、導電性基板と、導電性基板の一表面側に形成された強電界ドリフト層と、該強電界ドリフト層上に形成された導電性薄膜とを備え、導電性薄膜を導電性基板に対して正極として電圧を印加することにより導電性基板から注入された電子が強電界ドリフト層をドリフトし導電性薄膜を通して放出される電界放射型電子源であって、強電界ドリフト層は、多孔質半導体層を比較的低温で酸化する酸化工程を含むプロセスにより形成されてなることを特徴とするものであり、多孔質半導体層を比較的低温で酸化する酸化工程を含むプロセスにより酸化して強電界ドリフト層を形成しているため、多孔質半導体層を急速加熱法のみにより酸化して強電界ドリフト層を形成する場合に比べてプロセス温度が低温になって、導電性基板の材料の制約が少なくなり、大面積化および低コスト化が容易になる。

【0014】請求項2の発明は、請求項1の発明において、上記酸化工程が、液体中にて多孔質半導体層を酸化する工程であることを特徴とする。

【0015】請求項3の発明は、請求項2の発明において、上記液体が、酸よりなることを特徴とする。

【0016】請求項4の発明は、請求項3の発明において、上記酸が、 HNO_3 、 H_2SO_4 、王水からなる群より選択されることを特徴とする。

【0017】請求項5の発明は、請求項1ないし請求項4の発明において、上記多孔質半導体層が、多孔質単結晶シリコンよりなることを特徴とする。

【0018】請求項6の発明は、請求項1ないし請求項4の発明において、上記多孔質半導体層が、多孔質多結晶シリコンよりなるので、電子放出特性の真空度依存性が小さく且つ電子放出時にポッピング現象が発生せず安定して高効率で電子を放出することができる。

【0019】請求項7の発明は、導電性基板と、導電性基板の一表面側に形成された酸化した多孔質半導体層よりなる強電界ドリフト層と、該強電界ドリフト層上に形成された導電性薄膜とを備え、導電性薄膜を導電性基板に対して正極として電圧を印加することにより導電性基板から注入された電子が強電界ドリフト層をドリフトし導電性薄膜を通して放出される電界放射型電子源の製造方法であって、上記多孔質半導体層の酸化にあたっては、比較的低温で上記多孔質半導体層を酸化する主酸化処理過程を備えることを特徴とし、多孔質半導体層を急

速加熱法により酸化して強電界ドリフト層を形成する場合に比べてプロセス温度を低温化することができて、導電性基板の材料の制約が少なくなり、大面積化および低コスト化が可能な電界放射型電子源を提供することができる。

【0020】請求項8の発明は、請求項7の発明において、上記主酸化処理過程は、液体中で上記多孔質半導体層を酸化するので、多孔質半導体層を半導体層に陽極酸化処理を施すことにより形成する場合、陽極酸化処理に引き続いてウェット処理で多孔質半導体層を酸化することができるから、陽極酸化処理の後に急速加熱法により酸化する場合に比べてプロセスを簡略化することができる。

【0021】請求項9の発明は、請求項8の発明において、上記液体が、酸よりなることを特徴とし、望ましい実施態様である。

【0022】請求項10の発明は、請求項7の発明において、上記主酸化処理過程は、多孔質半導体層を電解質溶液中で電気化学的に酸化することを特徴とし、実施態様である。

【0023】請求項11の発明は、請求項10の発明において、上記電解質溶液が、酸よりなることを特徴とし、望ましい実施態様である。

【0024】請求項12の発明は、請求項7ないし請求項11の発明において、上記主酸化処理工程の以前と以後との少なくとも一方に、熱酸化法により上記多孔質半導体層の酸化を行う補助酸化処理過程を備えるので、電子の放出効率を高めることができる。

【0025】請求項13の発明は、請求項7ないし請求項11の発明において、上記主酸化処理過程の前に、酸化性溶液により上記多孔質半導体層の酸化を行う前酸化処理過程を備えるので、電子の放出効率を高めることができる。

【0026】請求項14の発明は、導電性基板と、導電性基板の一表面側に形成された酸化した多孔質半導体層よりなる強電界ドリフト層と、該強電界ドリフト層上に形成された導電性薄膜とを備え、導電性薄膜を導電性基板に対して正極として電圧を印加することにより導電性基板から注入された電子が強電界ドリフト層をドリフトし導電性薄膜を通して放出される電界放射型電子源の製造方法であって、上記多孔質半導体層の酸化にあたっては、熱酸化法によって上記多孔質半導体層の酸化を行う前に酸化性溶液により上記多孔質半導体層の酸化を行う前酸化処理過程を備えることを特徴とし、表面が酸化性溶液により酸化された多孔質半導体層に熱酸化法が施されていることにより、陽極酸化処理の直後に急速加熱法が施されている場合に比べて強電界ドリフト層への水素の混入が少ないので、従来のような水素の分布の経時変化による電子の放出効率の低下が少なく、また、酸化膜が緻密になりやすく、絶縁耐圧が高くなる。

【0027】請求項15の発明は、請求項12の発明において、上記主酸化処理過程および上記補助酸化処理過程よりも前に、酸化性溶液により上記多孔質半導体層の酸化を行う前酸化処理過程を備えるので、電子の放出効率を高めることができる。

【0028】請求項16の発明は、請求項7の発明において、上記主酸化処理過程は、酸素とオゾンとの少なくとも一方を含むガス雰囲気で上記多孔質半導体層に紫外光を照射する処理、酸素とオゾンとの少なくとも一方を含むガス雰囲気以上記多孔質半導体層をプラズマにさらす処理、少なくともオゾンを含むガス雰囲気以上記多孔質半導体層の加熱を行う処理、上記多孔質半導体層に紫外光を照射するとともに上記多孔質半導体層の加熱を行う処理、酸素とオゾンとの少なくとも一方を含むガス雰囲気以上記多孔質半導体層に紫外光を照射するとともに上記多孔質半導体層の加熱を行う処理の少なくとも1つの処理により、上記多孔質半導体層を酸化するので、多孔質半導体層を急速加熱法によって酸化して強電界ドリフト層を形成する場合に比べて電子の放出効率を高めることができ、また、多孔質半導体層を急速加熱法によって酸化して強電界ドリフト層を形成する場合に比べて低温で強電界ドリフト層を形成することができ、プロセス温度が低温になって導電性基板の制約が少なくなり、大面積化および低コスト化が容易になる。

【0029】請求項17の発明は、導電性基板と、導電性基板の一表面側に形成された酸化した多孔質半導体層よりなる強電界ドリフト層と、該強電界ドリフト層上に形成された導電性薄膜とを備え、導電性薄膜を導電性基板に対して正極として電圧を印加することにより導電性基板から注入された電子が強電界ドリフト層をドリフトし導電性薄膜を通して放出される電界放射型電子源の製造方法であって、導電性薄膜を形成した後に、酸素とオゾンとの少なくとも一方を含むガス雰囲気以上記多孔質半導体層に紫外光を照射する処理、酸素とオゾンとの少なくとも一方を含むガス雰囲気以上記多孔質半導体層をプラズマにさらす処理、少なくともオゾンを含むガス雰囲気以上記多孔質半導体層を加熱を行う処理、紫外光を照射するとともに加熱を行う処理、酸素とオゾンとの少なくとも一方を含むガス雰囲気以上記多孔質半導体層に紫外光を照射するとともに加熱を行う処理の少なくとも1つの処理を行うことを特徴とし、当該処理を行うことにより当該処理以前のプロセスでの有機物による汚染を除去することができ、電子の放出効率を高めることができる。

【0030】請求項18の発明は、請求項16または請求項17の発明において、上記主酸化処理過程の以前と以後との少なくとも一方に、熱酸化法により上記多孔質半導体層を酸化する補助酸化処理過程を備えるので、電子の放出効率を高めることができる。

【0031】請求項19の発明は、請求項16または請求項17の発明において、上記主酸化処理過程の以前と以後との少なくとも一方に、酸により上記多孔質半導体

層の酸化を行う補助酸化処理過程を備えるので、電子の放出効率を高めることができる。

【0032】請求項20の発明は、請求項16または請求項17の発明において、上記主酸化処理過程の前に、酸化性溶液により上記多孔質半導体層の酸化を行う前酸化処理過程を備えるので、多孔質半導体層を陽極酸化処理により形成した際に多孔質半導体層の表面の原子を終端している水素原子が、酸化性溶液により酸素原子に置換されているから、前記強電界ドリフト層に含まれる水素の量を少なくすることができるとともに、前記強電界ドリフト層中の水素の分布の経時変化を少なくすることができ、経時安定性が向上する。

【0033】請求項21の発明は、請求項18または請求項19の発明において、上記主酸化処理過程および上記補助酸化処理過程よりも前に、酸化性溶液により上記多孔質半導体層の酸化を行う前酸化処理過程を備えるので、多孔質半導体層を陽極酸化処理により形成した際に多孔質半導体層の表面の原子を終端している水素原子が、酸化性溶液により酸素原子に置換されているから、前記強電界ドリフト層に含まれる水素の量を少なくすることができるとともに、前記強電界ドリフト層中の水素の分布の経時変化を少なくすることができ、経時安定性が向上する。

【0034】請求項22の発明は、請求項7ないし請求項21の発明において、上記多孔質半導体層は、多孔質単結晶シリコンよりなるので、強電界ドリフト層がSiO₂の構造若しくはSiO₂の構造に近い緻密性の高い酸化膜を有するようになって、酸化膜の緻密性および膜質が向上し、電子放出効率が向上するとともに、絶縁耐圧が高くなる。

【0035】請求項23の発明は、請求項7ないし請求項21の発明において、上記多孔質半導体層は、多孔質多結晶シリコンよりなるので、強電界ドリフト層がSiO₂の構造若しくはSiO₂の構造に近い緻密性の高い酸化膜を有するようになって、酸化膜の緻密性および膜質が向上し、電子放出効率が向上するとともに、絶縁耐圧が高くなる。

【0036】請求項24の発明は、請求項7ないし請求項23の発明において、上記導電性基板は、n形シリコン基板であることを特徴とする。

【0037】請求項25の発明は、請求項7ないし請求項23の発明において、上記導電性基板は、絶縁性基板と絶縁性基板の一表面側に形成された導電性膜とからなることを特徴とし、請求項24の発明に比べて大面積化および低コスト化を図ることができる。

【0038】請求項26の発明は、請求項25の発明において、上記絶縁性基板が、ガラス基板よりなることを特徴とする。

【0039】請求項27の発明は、請求項25の発明において、上記絶縁性基板が、セラミック基板よりなるこ

とを特徴とする。

【0040】請求項28の発明は、請求項7ないし請求項27の発明において、上記多孔質半導体層が、半導体層に陽極酸化処理を施すことにより形成することを特徴とする。

【0041】請求項29の発明は、請求項9または請求項11または請求項19において、上記酸が、硝酸、硫酸、王水からなる群より選択されることを特徴とし、望ましい実施態様である。

【0042】請求項30の発明は、請求項13または請求項14または請求項15または請求項20または請求項21の発明において、上記酸化性溶液が、硝酸、硫酸、塩酸、過酸化水素水からなる群より選択される1種若しくは2種以上の酸化剤からなることを特徴とし、望ましい実施態様である。

【0043】請求項31の発明は、請求項30の発明において、上記酸化性の溶液は、酸化速度が速くなるように加熱されているので、上記酸化性溶液による処理時間を短くすることができ、スループットが向上する。

【0044】請求項32の発明は、請求項1ないし請求項6のいずれかに記載の電界放射型電子源と、該電界放射型電子源に対向配置され電界放射型電子源との間の空間が真空中に保たれるフェースプレートと、フェースプレートにおける電界放射型電子源との対向面側に設けられたコレクタ電極と、コレクタ電極における電界放射型電子源との対向面側に設けられ電界放射型電子源からの電子線を受けて可視光領域の光を発光する蛍光体層とを備えてなることを特徴とするものであり、請求項1ないし請求項6のいずれかに記載の電界放射型電子源を備えているので、大面積化および低コスト化を図ることができる。

【0045】

【発明の実施の形態】（実施形態1）図1に本実施形態の電界放射型電子源10の概略断面図を、図2（a）～（d）に電界放射型電子源10の製造方法における主要工程断面図を示す。なお、本実施形態では、導電性基板として抵抗率が導体の抵抗率に比較的近い単結晶のn形シリコン基板1（抵抗率が略0.1Ωcmの（100）基板）を用いている。

【0046】本実施形態の電界放射型電子源10は、図1に示すように、n形シリコン基板1の主表面上にノンドーパの多結晶シリコン層3が形成され、該多結晶シリコン層3上に強電界ドリフト層6が形成され、該強電界ドリフト層6上に金薄膜よりなる導電性薄膜7が形成されている。また、n形シリコン基板1の裏面にはオーミック電極2が形成されている。

【0047】ところで、本実施形態では、導電性基板としてn形シリコン基板1を用いているが、導電性基板は、電界放射型電子源10の負極を構成するとともに真空中において上述の強電界ドリフト層6を支持し、なお

且つ、強電界ドリフト層6へ電子を注入するものである。したがって、導電性基板は、電界放射型電子源10の負極を構成し強電界ドリフト層6を支持することができるので、n形シリコン基板に限定されるものではなく、クロムなどの金属基板であってもよいし、図3に示すようにガラス基板（あるいはセラミック基板）などの絶縁性基板11の一表面に導電性膜（例えば、ITO膜）12を形成したものであってもよい。このような絶縁性基板11の一表面に導電性膜12を形成した基板を用いる場合には、半導体基板を用いる場合に比べて、電子源の大面積化および低コスト化が可能になる。

【0048】また、上述の強電界ドリフト層6は、多孔質多結晶シリコンを酸により酸化して形成されており、導電性基板と導電性薄膜7との間に電圧を印加したときに電子が注入される層である。強電界ドリフト層6は、多数のグレインよりなる多結晶体であり、各グレインの表面には酸化膜を有するナノメータ単位の構造（以下、ナノ構造と称す）が存在する。強電界ドリフト層6に注入された電子がナノ構造に衝突することなく（つまり、電子散乱することなく）強電界ドリフト層6の表面に到達するためには、ナノ構造の大きさは、単結晶シリコン中の電子の平均自由行程である約50nmよりも小さいものであることが必要である。ナノ構造の大きさは、具体的には10nmより小さいものがよく、好ましくは5nmよりも小さいものがよい。

【0049】また、本実施形態においては、導電性薄膜7として金薄膜を用いているが、導電性薄膜7は、電界放射型電子源10の正極を構成するものであり、強電界ドリフト層6に電界を印加するものである。この電界の印加により強電界ドリフト層6の表面に到達した電子はトンネル効果によって導電性薄膜7の表面から放出される。したがって、導電性基板と導電性薄膜7との間に印加する直流電圧によって得られる電子のエネルギーから導電性薄膜7の仕事関数を差し引いたエネルギーが放出される電子の理想的なエネルギーとなるので、導電性薄膜7の仕事関数は小さいほど望ましい。なお、本実施形態では、導電性薄膜7の材料として金を用いているが、導電性薄膜7の材料は金に限定されるものではなく、仕事関数の小さな材料であればよく、例えば、アルミニウム、クロム、タングステン、ニッケル、白金などを用いてもよい。ここに、金の仕事関数は5.10eV、アルミニウムの仕事関数は4.28eV、クロムの仕事関数は4.50eV、タングステンの仕事関数は4.55eV、ニッケルの仕事関数は5.15eV、白金の仕事関数は5.65eVである。

【0050】なお、導電性薄膜7は金薄膜の単層であるが、厚み方向に積層された少なくとも2層の薄膜層で構成してもよい。導電性薄膜7が2層の薄膜層で構成される場合には、上層の薄膜層の材料としては、例えば金などを用いることができる。また、下層の薄膜層（強電界

ドリフト層6側の薄膜層)の材料としては、例えば、クロム、ニッケル、白金、チタン、イリジウムなどを用いることができる。

【0051】以下、製造方法について図2を参照しながら説明する。

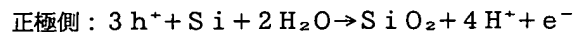
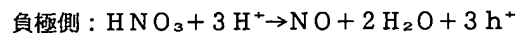
【0052】まず、n形シリコン基板1の裏面にオーミック電極2を形成した後、n形シリコン基板1の表面に膜厚が略1.5μmのノンドープの多結晶シリコン層3を形成することにより図2(a)に示すような構造が得られる。多結晶シリコン層3の成膜は、LPCVD法により行い、成膜条件は、真空度を20Pa、基板温度を640℃、モノシランガスの流量を標準状態で0.6L/min(600sccm)とした。なお、多結晶シリコン層3の成膜は、導電性基板が半導体基板の場合にはLPCVD法やスパッタ法により行ってもよいし、あるいは、プラズマCVD法によってアモルファスシリコンを成膜した後にアニール処理を行うことにより結晶化させて成膜してもよい。また、導電性基板がガラス基板に導電性薄膜を形成した基板の場合には、CVD法により導電性薄膜上にアモルファスシリコンを成膜した後にエキシマレーザでアニールすることにより、多結晶シリコン層を形成してもよい。また、導電性薄膜上に多結晶シリコン層を形成する方法はCVD法に限定されるものではなく、例えばCGS(Continuous Grain Silicon)法や触媒CVD法などを用いてもよい。

【0053】ノンドープの多結晶シリコン層3を形成した後、55wt%のフッ化水素水溶液とエタノールとを略1:1で混合した混合液よりなる電解液の入った陽極酸化処理槽を利用し、白金電極(図示せず)を負極、n形シリコン基板1(オーミック電極2)を正極として、多結晶シリコン層3に光照射を行いながら定電流で陽極酸化処理を行うことにより、多孔質多結晶シリコン層4が形成され図2(b)に示すような構造が得られる。なお、本実施形態では、陽極酸化処理の条件として、電流密度を10mA/cm²一定、陽極酸化時間を30秒とするとともに、陽極酸化中に500Wのタングステンランプにより多結晶シリコン層3の表面に光照射を行った。その結果、本実施形態では、膜厚が略1μmの多孔質多結晶シリコン層4が形成された。なお、本実施形態では、多結晶シリコン層3の一部を多孔質化しているが、多結晶シリコン層3全部を多孔質化してもよい。

【0054】上述の陽極酸化処理が終了した後、上述の陽極酸化槽から電解液を除去し、該陽極酸化槽に新たに電解質溶液として略10%の希硝酸を投入し、その後、この希硝酸の入った陽極酸化槽を利用して、白金電極(図示せず)を負極、n形シリコン基板1(オーミック電極2)を正極として、定電流を流し多孔質多結晶シリコン層4を酸化することにより図2(c)に示す構造が得られる。図2(c)における6は多孔質多結晶シリコン層4を酸(本実施形態では、上述の希硝酸)によって

酸化することにより形成された強電界ドリフト層6を示す。

【0055】ここにおいて、多孔質多結晶シリコン層4を希硝酸により酸化する際には、ホールをh⁺、電子をe⁻とすると、以下の反応が起こっていると考えられる。



この反応により強電界ドリフト層6が形成される過程を図4に示す模式図で説明すると、上記反応が起こることによって、図4(a)のように多孔質多結晶シリコン層4で発生したホールh⁺が多孔質多結晶シリコン層4の多結晶シリコン61の表面(つまり、多孔質多結晶シリコン層4に形成されている微細孔の内面)へ移動して、図4(b)のように薄いシリコン酸化膜62が形成されていき、さらに反応開始からの時間が進むにつれて図4(c)のように多結晶シリコン61の表面が薄いシリコン酸化膜62で覆われるようになる。

【0056】なお、希硝酸の割合や上記定電流の電流値は、酸化しようとする多孔質多結晶シリコン層4の厚さや膜質などにより適宜変化させればよい。また、この酸化を行うと正極・負極間の電圧(ポテンシャル電圧)は上昇していくが、このポテンシャル電圧で酸化を終わらせる時点を管理する場合には、ポテンシャル電圧を例えば数V~数十Vの範囲で適宜選択すればよい。さらに、酸化時に光照射を行う場合には光照射の条件を適宜選択すればよいし、希硝酸の温度も適宜選択すればよい。

【0057】ところで、強電界ドリフト層6は、上述の陽極酸化処理により形成されたナノ構造よりなるシリコン微結晶の表面が希硝酸によって酸化されているものと考えられる。要するに、本実施形態では、強電界ドリフト層6は、図5に示すように、少なくとも、柱状の多結晶シリコン61(グレイン)と、多結晶シリコン61の表面に形成された薄いシリコン酸化膜62と、柱状の多結晶シリコン間に介在する微結晶シリコン層63と、微結晶シリコン層63の表面に形成されたシリコン酸化膜64とから構成されると考えられる。

【0058】本実施形態では、多孔質多結晶シリコン層4の酸化を酸により行っているため、多孔質多結晶シリコン層4を急速加熱法により酸化して強電界ドリフト層を形成する(本願発明者らが特願平10-272340号、特願平10-272342号、特願平10-271876号で提案している)場合に比べてプロセス温度が低温になって、導電性基板の材料の制約が少なくなり、大面積化および低コスト化が可能な電界放射型電子源を提供することができる。しかも、陽極酸化処理に引き続いてウェット処理で多孔質多結晶シリコン層4を酸化することができるから、陽極酸化処理の後に急速熱酸化により酸化する場合に比べてプロセスを簡略化することができる。

【0059】強電界ドリフト層6を形成した後は、強電界ドリフト層6上に金薄膜よりなる導電性薄膜7を例えば蒸着により形成することによって、図2(d)(図1)に示す構造の電界放射型電子源10が得られる。ここに、本実施形態では、導電性薄膜7の膜厚を略10nmとしたが、この膜厚は特に限定するものではない。なお、電界放射型電子源10は導電性薄膜7を電極の正極(アノード)とし、オーミック電極2を負極(カソード)とするダイオードが構成される。また、本実施形態では、導電性薄膜7を蒸着により形成しているが、導電性薄膜7の形成方法は蒸着に限定されるものではなく、例えばスパッタ法を用いてもよい。

【0060】本実施形態の電界放射型電子源10では、次のようなモデルで電子放出が起こると考えられる。すなわち、図6に示すように、導電性薄膜7と対向する位置にコレクタ電極21を配置し、導電性薄膜7とオーミック電極2との間に直流電圧Vpsを印加するとともに、コレクタ電極21と導電性薄膜7との間に直流電圧Vcを印加することにより、導電性薄膜7をn形シリコン基板1に対して正極として印加する直流電圧が所定値(臨界値)に達すると、n形シリコン基板1側から強電界ドリフト層6へ熱的励起により電子e⁻が注入される。一方、強電界ドリフト層6に印加された電界はほとんどシリコン酸化膜64(図5参照)にかかるから、注入された電子はシリコン酸化膜64にかかっている強電界により加速され、強電界ドリフト層6における多結晶シリコン61の間の空間を表面に向かって図5中の矢印Aの向きへ(図5の上方向へ向かって)ドリフトし、強電界ドリフト層6の最表面の酸化層を介して導電性薄膜7をトンネルし真空中に放出される。

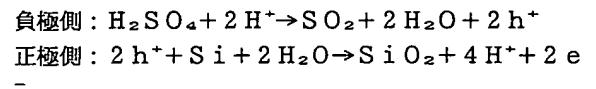
【0061】上述の製造方法で製造された電界放射型電子源は、本願発明者らが特願平10-272340号、特願平10-272342号、特願平10-271876号で提案した電界放射型電子源と同様に、電子放出特性の真空度依存性が小さく且つ電子放出時にポッピング現象が発生せず安定して電子を放出することができ、また、導電性基板として単結晶シリコン基板などの半導体基板の他にガラス基板などに導電性膜(例えば、ITO膜)を形成した基板などを使用することもできるから、スピント型電極に比べて、電子源の大面积化および低コスト化が可能になる。

【0062】なお、本実施形態では、陽極酸化処理と、陽極酸化処理後の酸による酸化とを同じ陽極酸化槽で行っているが、別々の陽極酸化槽で行ってもよいことは勿論である。

【0063】(実施形態2)本実施形態の電界放射型電子源の構成および製造方法は実施形態1と略同じであって、実施形態1で述べた陽極酸化処理が終了した後、上述の陽極酸化槽から電解液を除去し、該陽極酸化槽に新たに電解質溶液として略10%の希硫酸を投入し、その

後、この希硫酸の入った陽極酸化槽を利用して、白金電極(図示せず)を負極、n形シリコン基板1(オーミック電極2)を正極として、定電流を流し多孔質多結晶シリコン層4を酸化している点が相違だけである。すなわち、本実施形態では、陽極酸化処理により形成されたナノ構造よりなるシリコン微結晶の表面が希硫酸によって酸化されている。

【0064】ここにおいて、多孔質多結晶シリコン層4を希硫酸により酸化する際には、ホールをh⁺、電子をe⁻とすると、以下の反応が起こっていると考えられる。



なお、希硫酸の割合や上記電流の電流値は、酸化しようとする多孔質多結晶シリコン層4の厚さや膜質などにより適宜変化させればよい。また、この酸化を行うと正極・負極間の電圧(ポテンシャル電圧)は上昇していくが、このポテンシャル電圧で酸化を終わらせる時点を管理する場合には、ポテンシャル電圧を例えば数V~数十Vの範囲で適宜選択すればよい。さらに、酸化時に光照射を行う場合には光照射の条件を適宜選択すればよいし、希硫酸の温度も適宜選択すればよい。

【0065】次に本実施形態で説明した製造方法の具体例について説明する。

【0066】n形シリコン基板1としては、抵抗率が0.01~0.02Ωcm、厚さが525μmの(100)基板を用いた。多結晶シリコン層3(図2(a)参照)の成膜は、LPCVD法により行い、成膜条件は、真空度を20Pa、基板温度を640℃、モノシランガスの流量を標準状態で0.6L/min(600sccm)とした。

【0067】陽極酸化処理では電解液として、55wt%のフッ化水素水溶液とエタノールとを略1:1で混合した電解液を用いた。陽極酸化処理は、多結晶シリコン層3のうち表面の直径10mmの領域のみが電解液に触れるようにし、他の部分は電解液に接触しないようにシールを行い、電解液中に白金電極を浸し、500Wのタングステンランプを用いてポリシリコン層3に一定の光パワーで光照射を行いながら、白金電極を負極、n形シリコン基板1(オーミック電極2)を正極として、所定の電流を流した。ここに、電流密度を30mA/cm²で一定、処理時間を10秒とした。

【0068】多孔質多結晶シリコン層4を形成した後は、70℃に加熱した1モル重量%の硫酸溶液中で、白金電極を負極、n形シリコン基板1を正極として1mA/cm²の定電流で電気化学的に酸化した。その後、水洗、乾燥させた後、酸化した多孔質多結晶シリコン層よりなる強電界ドリフト層6上に膜厚が15nmの金薄膜からなる導電性薄膜7を蒸着法によって形成した。

【0069】このようにして作製した電界放射型電子源10を真空チャンバ（図示せず）内に導入して、図6に示すように導電性薄膜7と対向する位置にコレクタ電極21（放射電子収集電極）を配置し、真空チャンバ内の真空度を 5×10^{-5} Paとして、金薄膜7（正極）とオーミック電極2（負極）との間に直流電圧 V_{ps} を印加するとともに、コレクタ電極21と導電性薄膜7との間に100Vの直流電圧 V_c を印加することによって、導電性薄膜7とオーミック電極2との間に流れるダイオード電流 I_{ps} と、電界放射型電子源10から導電性薄膜7を通して放射される電子 e^- （なお、図6中の一点鎖線は放射電子流を示す）によりコレクタ電極21と導電性薄膜7との間に流れる放出電子電流 I_e とを測定した結果を図7に示す。ここに、図7の横軸は直流電圧 V_{ps} の値を、縦軸は電流密度を示し、同図中の○（①）がダイオード電流 I_{ps} を、同図中の●（②）が放出電子電流 I_e を示す。

【0070】図7から分かるように、直流電圧 V_{ps} を20Vとしたときに $1 \mu A/cm^2$ の放出電子電流 I_e が得られた。したがって、低温（70℃）の酸化処理工程（硫酸による酸化工程）しか行っていないにも関わらず、電子放出電流 I_e が観測されるから、石英ガラス基板に比べて安価なガラス基板などのように低温プロセスを必要とする基板を用いても所望の電子源を作製することが可能になる。

【0071】（実施形態3）本実施形態の基本構成および製造方法は実施形態1と略同じであって、上述の陽極酸化処理が終了した後、上述の陽極酸化槽から電解液を除去し、該陽極酸化処理槽に電解質溶液として王水（濃塩酸：濃硝酸＝3：1）を投入して多孔質多結晶シリコン層4を王水により酸化している点が相違する。シリコンは王水中では徐々に酸化するので、本実施形態では、多孔質多結晶シリコン層4の孔に浸透した王水によってシリコン微結晶の表面が酸化されている。

【0072】上記各実施形態1～3では、陽極酸化処理時の電流密度を一定として多孔質多結晶シリコン層4の多孔度を厚み方向にほぼ均一にしてあるが、陽極酸化処理時の電流密度を変化させることにより多孔度の高い多孔質多結晶シリコン層と多孔度の低い多孔質多結晶シリコン層とが交互に積層されたような構造にしてもよいし、多孔度が厚み方向に連続的に変化した構造にしてもよい。

【0073】また、上記各実施形態1～3では、多孔質多結晶シリコン層を酸によって酸化することにより強電界ドリフト層6を形成しているが、単結晶シリコンを陽極酸化処理により多孔質化した多孔質単結晶シリコンを、酸によって酸化することにより強電界ドリフト層を形成してもよい。

【0074】（実施形態4）ところで、実施形態1～3のいずれの電界放射型電子源10も陽極酸化処理にて形

成された多孔質半導体層（多孔質多結晶シリコン層4または多孔質単結晶シリコン）を酸により酸化することによって強電界ドリフト層6を形成している。しかしながら、実施形態1～3では陽極酸化処理において電解液としてフッ化水素水溶液とエタノールとの混合液を利用しているので、多孔質半導体層のシリコン原子が水素原子によって終端されることになるから、強電界ドリフト層6中の水素の含有量が比較的多くなり、水素原子の分布が経時変化することにより、電子放出効率の経時安定性が悪くなる恐れがある。例えば、導電性薄膜7が強電界ドリフト層6上にパターニングされている場合など、強電界ドリフト層6中から水素原子が抜けることにより、経時安定性が悪くなる恐れがある。また、多孔質半導体層のシリコン原子が水素原子によって終端されていることにより、 SiO_2 のような緻密な酸化膜が形成されにくかった。

【0075】これに対し、本実施形態では、上述の陽極酸化処理にて形成された多孔質半導体層（多孔質多結晶シリコン層4または多孔質単結晶シリコン）を酸（例えば、希硝酸、希硫酸、王水のいずれか）によって酸化する前に（つまり、電気化学的にシリコン酸化膜を形成する前に）、多孔質半導体層を該多孔質半導体層の極表面が酸化する程度の時間だけ酸化性の溶液に浸すことにより、シリコン原子を終端している水素原子を酸素原子に置換している。ここにおいて、酸化性の溶液としては、硝酸（ HNO_3 ）、硫酸（ H_2SO_4 ）、塩酸（ HCl ）、過酸化水素水（ H_2O_2 ）からなる群より選択される1種若しくは2種以上の酸化剤を用いるのが望ましい。

【0076】しかして、図8に示す本実施形態の電界放射型電子源10における強電界ドリフト層6は、極表面が酸化性の溶液により酸化された多孔質半導体層を酸により酸化して形成されているので、多孔質半導体層を陽極酸化処理により形成した際に多孔質半導体層の表面の原子を終端している水素原子が、酸化性の溶液により酸素原子に置換されているから、強電界ドリフト層6中の水素の含有量を少なくすることができるとともに、強電界ドリフト層6中の水素の分布の経時変化を少なくすることができ、経時安定性が向上する。さらに、本実施形態では、多孔質半導体層を酸により酸化して得られる酸化膜が SiO_2 の構造もしくは SiO_2 の構造に近い構造になりやすいので、酸化膜の緻密性および膜質が向上し、電子放出効率が向上するとともに、絶縁耐圧が高くなる。ここにおいて、強電界ドリフト層6の機能は実施形態1の強電界ドリフト層6と同じである。

【0077】なお、酸化性の溶液を加熱することにより、酸化性の溶液による酸化処理の処理時間を短くすることができ、スループットを向上させることができる。また、導電性基板としては、図9に示すようにガラス基板（あるいはセラミック基板）などの絶縁性基板11の

10

20

30

40

50

一表面に導電性膜（例えば、ITO膜）12を形成したものであってもよい。このような絶縁性基板11の一表面に導電性膜12を形成した基板を用いる場合には、半導体基板を用いる場合に比べて、電子源の面積化および低コスト化が可能になる。

【0078】次に、本実施形態の電界放射型電子源の製造方法の一例について図10を参照しながら説明するが、当該製造方法は実施形態1で説明した製造方法（図2参照）と略同じなので、実施形態1と同様の構成要素には同一の符号を付し、また、同様の工程については簡単に説明する。

【0079】本実施形態の製造方法では、実施形態1と同様に、n形シリコン基板1の裏面にオーミック電極2を形成した後、n形シリコン基板1の表面に膜厚が1.5 μ mのノンドープの多結晶シリコン層3をLPCVD法によって形成することにより図10(a)に示すような構造が得られる。なお、本実施形態では、導電性基板として抵抗率が0.01~0.02 Ω cm、厚さが525 μ mのn形シリコン基板1（100）基板を用いている。

【0080】その後、55wt%のフッ化水素水溶液とエタノールとを略1:1で混合した混合液よりなる電解液の入った陽極酸化槽を利用し、白金電極（図示せず）を負極、n形シリコン基板1（オーミック電極2）を正極として、多結晶シリコン層3に光照射を行いながら定電流で陽極酸化処理を行うことによって、多孔質多結晶シリコン層4が形成され図10(b)に示すような構造が得られる。ここにおいて、陽極酸化処理の条件としては、電流密度を30mA/cm²一定、陽極酸化処理時間を10秒とするとともに、陽極酸化中に500Wのタングステンランプにより多結晶シリコン層3の表面に光照射を行った。なお、本実施形態では、多結晶シリコン層3の表面のうち直径10mmの領域のみが電解液に触れるようにして、他の部分は電解液に接触しないようにシールした状態で陽極酸化処理を行った。また、本実施形態では、多結晶シリコン層3の全部を多孔質化している。

【0081】次に、多孔質シリコン層3の極表面を酸化性の溶液により酸化する。なお、本実施形態では、上記酸化性の溶液として、115℃に加熱された濃度が略70%の硝酸を用いて酸化時間を10分間とした。

【0082】その後、上述の陽極酸化槽に新たに濃度が略10%の希硝酸を投入し、その後、この希硝酸の入った陽極酸化槽を利用して、白金電極を負極、n形シリコン基板1を正極として、定電流を流し多孔質多結晶シリコン層4を酸化することにより図10(c)に示す構造が得られる。図10(c)における6は極表面が酸化性の溶液により酸化された多孔質多結晶シリコン層4を酸（本実施形態では、上述の希硝酸を用いているが、希硫酸や王水を用いてもよい）によって酸化することにより

形成された強電界ドリフト層を示す。

【0083】強電界ドリフト層6を形成した後は、強電界ドリフト層6上に金薄膜よりなる導電性薄膜7を形成することによって図10(d)に示す構造の電界放射型電子源10が得られる。なお、本実施形態では、導電性薄膜7の膜厚を15nmとしたが、この膜厚は特に限定するものではない。

【0084】（実施形態5）本実施形態の電界放射型電子源の基本構成および製造方法は実施形態4と略同じであって、図8における強電界ドリフト層6が、多孔質多結晶シリコン層4（図10(b)参照）の極表面を酸化性の溶液により酸化してから、急速加熱法によって酸化することにより形成されている点に特徴がある。なお、本実施形態では、導電性基板として抵抗率が導体の抵抗率に比較的近い単結晶のn形シリコン基板1（例えば、抵抗率が略0.1 Ω cmの（100）基板）を用いている。

【0085】本実施形態の電界放射型電子源10は、実施形態4と同様に図8に示す構成を有するので、導電性薄膜7を真空中に配置し、導電性薄膜7をオーミック電極2に対して正極として電圧を印加することにより、n形シリコン基板1から注入された電子が強電界ドリフト層6をドリフトし導電性薄膜7を通して放出される。また、本実施形態においても、強電界ドリフト層6が、従来に比べ水素の混入が少なく緻密な酸化膜を有する。ここにおいて、酸化膜はSiO₂の構造若しくはSiO₂の構造に近い構造に近い緻密な膜となっている。

【0086】しかし、本実施形態の電界放射型電子源10においても、強電界ドリフト層6への水素の混入が少ないことにより従来のような水素の分布の経時変化による電子放出効率の低下が少なく、また、酸化膜が従来に比べて緻密になるので、絶縁耐圧が高い。

【0087】なお、本実施形態では、強電界ドリフト層6を酸化された多孔質ポリシリコン層により構成しているが、強電界ドリフト層6を酸化された多孔質単結晶シリコンにより構成してもよい。

【0088】以下、製造方法について説明するが、本実施形態の製造方法は実施形態4と略同じなので、実施形態4で説明した図10を参照しながら説明する。

【0089】まず、n形シリコン基板1の裏面にオーミック電極2を形成した後、n形シリコン基板1の表面に所定膜厚（例えば、1.5 μ m）の半導体層たるノンドープの多結晶シリコン層3を形成（成膜）することにより図10(a)に示すような構造が得られる。なお、多結晶シリコン層3の成膜は、導電性基板が半導体基板の場合には例えばLPCVD法やスパッタ法により行ってもよいし、あるいはプラズマCVD法によってアモルファスシリコンを成膜した後にアニール処理を行うことにより結晶化させて成膜してもよい。また、導電性基板がガラス基板に導電性の薄膜を形成した基板の場合には、

CVD法により導電性の薄膜上にアモルファスシリコンを成膜した後にエキシマレーザでアニールすることにより、多結晶シリコン層を形成してもよい。また、導電性の薄膜上に多結晶シリコン層を形成する方法はCVD法に限定されるものではなく、例えばCGS (Continuous Grain Silicon) 法や触媒CVD法などを用いてもよい。

【0090】ノンドープの多結晶シリコン層3を形成した後、55wt%のフッ化水素水溶液とエタノールとを略1:1で混合した混合液よりなる電解液の入った陽極酸化処理槽を利用し、白金電極(図示せず)を負極、n形シリコン基板1(オーミック電極2)を正極として、多結晶シリコン層3に光照射を行いながら所定の条件で陽極酸化処理を行うことによって、多孔質多結晶シリコン層4が形成され図10(b)に示すような構造が得られる。ここにおいて、本実施形態では、陽極酸化処理の条件として、陽極酸化処理の期間、多結晶シリコン層3の表面に照射する光パワーを一定、電流密度を一定としたが、この条件は適宜変更してもよい(例えば、電流密度を変化させてもよい)。

【0091】上述の陽極酸化処理が終了した後、多孔質多結晶シリコン層4の極表面を酸化性の溶液により酸化してから、急速加熱法によって酸化することにより強電界ドリフト層6が形成され、図10(c)に示す構造が得られる。要するに、本実施形態では、多孔質多結晶シリコン層4を陽極酸化処理により形成した際に多孔質多結晶シリコン層4のシリコン原子を終端している水素原子を、酸化性の溶液により酸素原子に置換している。ここにおいて、酸化性の溶液としては、硝酸(HNO_3)、硫酸(H_2SO_4)、塩酸(HCl)、過酸化水素水(H_2O_2)からなる群より選択される1種若しくは2種以上の酸化剤を用いることが望ましい。

【0092】強電界ドリフト層6を形成した後は、強電界ドリフト層6上に金薄膜よりなる導電性薄膜7を例えば蒸着により形成することによって、図10(d)に示す構造の電界放射型電子源10が得られる。なお、導電性薄膜7の膜厚は特に限定するものではなく、強電界ドリフト層6を通ってきた電子がトンネルできる膜厚であればよい。また、本実施形態では、導電性薄膜7を蒸着により形成しているが、導電性薄膜7の形成方法は蒸着に限定されるものではなく、例えばスパッタ法を用いてもよい。また、電界放射型電子源10は導電性薄膜7を正極(アノード)とし、オーミック電極2を負極(カソード)とするダイオードが構成される。

【0093】しかして、上述の製造方法によれば、陽極酸化処理にて形成した多孔質多結晶シリコン層4の極表面層を酸化性の溶液により酸化した後に急速加熱法により急速熱酸化(熱酸化処理)を行っているから、強電界ドリフト層6に含まれる水素の量を少なくすることができるとともに、 SiO_2 の構造若しくは SiO_2 の構造に

近い緻密な酸化膜を形成することができ、電子放出効率の経時変化が少なく且つ絶縁耐圧の高い電界放射型電子源を実現することができる。

【0094】また、上述の製造方法で製造された電界放射型電子源は、本願発明者らが特願平10-272340号、特願平10-272342号で提案した電界放射型電子源と同様に、電子放出特性の真空度依存性が小さく且つ電子放出時にポッピング現象が発生せず安定して電子を放出することができ、また、導電性基板として単結晶シリコン基板などの半導体基板の他にガラス基板などに導電性膜(例えば、ITO膜)を形成した基板などを使用することもできるから、スピント型電極に比べて、電子源の面積化および低コスト化が可能になる。

【0095】本実施形態にて図10を参照しながら説明した電界放射型電子源10の製造方法で実施例として以下の条件により電界放射型電子源10を作成した。

【0096】n形シリコン基板1としては、抵抗率が $0.01 \sim 0.02 \Omega \text{cm}$ 、厚さが $525 \mu\text{m}$ の(100)基板を用いた。多結晶シリコン層3(図10(a)参照)の成膜は、LPCVD法により行い、成膜条件は、真空度を 20Pa 、基板温度を 640°C 、モノシランガスの流量を標準状態で 0.6L/min (600scm)とした。

【0097】陽極酸化では電解液として、55wt%のフッ化水素水溶液とエタノールとを略1:1で混合した電解液を用いた。陽極酸化は、多結晶シリコン層3のうち表面の直径 10mm の領域のみが電解液に触れるようにし、他の部分は電解液に接触しないようにシールを行い、電解液中に白金電極を浸し、 500W のタングステンランプを用いて多結晶シリコン層3に一定の光パワーで光照射を行いながら、白金電極を負極、n形シリコン基板1(オーミック電極2)を正極として、所定の電流を流した。ここに、電流密度を 30mA/cm^2 で一定、処理時間を10秒とした。

【0098】酸化性の溶液としては、 115°C に加熱した硝酸(濃度70%)を用いた。なお、酸化性の溶液を加熱しておくことにより、酸化速度が速くなるので、酸化性の溶液による処理時間を短くすることができる。

【0099】多孔質多結晶シリコン層4を急速加熱法によって急速熱酸化する条件は、酸素ガスの流量を標準状態で 0.3L/min (300scm)、酸化温度を 900°C 、酸化時間を1時間とした。また、導電性薄膜7は蒸着法によって形成し、厚さを 15nm とした。

【0100】本実施例の電界放射型電子源10を真空チャンバ(図示せず)内に導入して、図11に示すように導電性薄膜7と対向する位置にコレクタ電極21(放射電子収集電極)を配置し、真空チャンバ内の真空度を $5 \times 10^{-6} \text{Pa}$ として、導電性薄膜7(正極)とオーミック電極2(負極)との間に直流電圧 V_{ps} を印加するとともに、コレクタ電極21と導電性薄膜7との間に 100

10

20

30

40

50

Vの直流電圧Vcを印加することによって、導電性薄膜7とオーミック電極2との間に流れるダイオード電流Ipsと、電界放射型電子源10から導電性薄膜7を通して放射される電子e⁻（なお、図11中の一点鎖線は放射電子流を示す）によりコレクタ電極21と導電性薄膜7との間に流れる放出電子電流Ieとを測定した結果を図12に示す。ここに、図12の横軸は直流電圧Vpsの値を、縦軸は電流密度を示し、同図中の○(①)が本実施例のダイオード電流Ipsを、同図中の●(②)が本実施例の放出電子電流Ieを示す。

【0101】また、図12中には、比較例として急速熱酸化の前に酸性の溶液による処理を行わずに他の条件を全て同じにした電子源について同様の測定を行った結果も示してある。すなわち、同図中の□(③)が比較例のダイオード電流Ipsを、■(④)が比較例の放出電子電流Ieを示す。

【0102】図12から分かるように、実施例と比較例とを比べると、放出電子電流Ieは略同じなのに対して、ダイオード電流Ipsは実施例の方が低くなっている。電子放出効率 η は、ダイオード電流Ipsに対する放出電子電流Ieの割合 Ie/Ips で表されるから、本実施例の電界放射型電子源10の方が比較例に比べて電子放出効率が高いことがわかる。また、比較例では、直流電圧Vpsが22Vの時点で絶縁破壊を起こしてしまったが、本実施例では直流電圧Vpsを28Vまで上昇させても絶縁破壊が起こらなかった。要するに、本実施例の方が比較例に比べて絶縁耐圧が高くなっている。

【0103】また、多孔質多結晶シリコン層4を形成するまでの条件は上述の通りで、その後の条件を以下の通りにして電界放射型電子源10を作製した。

【0104】多孔質多結晶シリコン層4を形成した後は、25℃の硫酸溶液中で、白金電極を負極、n形シリコン基板1を正極として20mA/cm²の定電流で電気化学的に酸化した。その後、水洗、乾燥させた後、急速加熱法により補助酸化を行った。急速加熱法による急速熱酸化の条件は、酸素ガスの流量を標準状態で0.3L/min(300sccm)、酸化温度を750℃、酸化時間を1時間とした。その後、酸化した多孔質多結晶シリコン層よりなる強電界ドリフト層6上に膜厚が10nmの金薄膜からなる導電性薄膜7を蒸着法によって形成した。

【0105】このようにして作製した電界放射型電子源10を真空チャンバ(図示せず)内に導入して、図11に示すように金薄膜7と対向する位置にコレクタ電極21(放射電子収集電極)を配置し、真空チャンバ内の真空度を 5×10^{-6} Paとして、導電性薄膜7(正極)とオーミック電極2(負極)との間に直流電圧Vpsを印加するとともに、コレクタ電極21と導電性薄膜7との間に100Vの直流電圧Vcを印加することによって、ダイオード電流Ipsと放出電子電流Ieとを測定した結果

を図13に示す。ここに、図13の横軸は直流電圧Vpsの値を、縦軸は電流密度を示し、同図中の○(①)がダイオード電流Ipsを、同図中の●(②)が放出電子電流Ieを示す。

【0106】図13から分かるように、直流電圧Vpsを20Vとしたときに10μA/cm²の放出電子電流Ieが得られた。したがって、急速加熱法による急速熱酸化のみで酸化する場合の酸化温度(800℃~900℃)に比べて比較的低温(750℃以下)の酸化処理工程(25℃の硫酸による酸化工程および750℃での急速熱酸化)しか行っていないにも関わらず、大きな値の電子放出電流Ieが観測されるから、石英ガラス基板に比べて安価なガラス基板などのように低温プロセスを必要とする基板を用いても所望の電子源を作製することが可能になる。なお、酸により酸化する場合の酸の種類や温度、電流密度は上記条件に限定されるものではなく、急速熱酸化の条件も上記条件に限定されるものではない。

【0107】(実施形態6)ところで、既に説明したが実施形態1における強電界ドリフト層6は、図5に示すように、少なくとも、柱状の多結晶シリコン(グレイン)51と、多結晶シリコン51の表面に形成された薄いシリコン酸化膜52と、多結晶シリコン51間に介在するナノメータオーダの微結晶シリコン層63と、微結晶シリコン層63の表面に形成され当該微結晶シリコン層63の結晶粒径よりも小さな膜厚の絶縁膜であるシリコン酸化膜64とから構成されるものと考えられる。すなわち、強電界ドリフト層6は、各グレインの表面が多孔質化し各グレインの中心部分では結晶状態が維持されていると考えている。したがって、強電界ドリフト部6に印加された電界はほとんどシリコン酸化膜64にかかるから、注入された電子はシリコン酸化膜64にかかっている強電界により加速され多結晶シリコン51間を表面に向かって図5中の矢印Aの向きへ(図5中の上方向へ向かって)ドリフトするので、電子の放出効率を向上させることができる。そこで、本願発明者らは電子の放出効率をより一層の高効率化のために上記シリコン酸化膜64に着目した。言い換えれば、本願発明者らは、微結晶シリコン層63の表面が完全に酸化した状態では図14に示すように微結晶シリコン層63の表面の全面が酸素原子65により覆われているのに対して、上述の急速熱酸化法により酸化した場合には図15に示すように微結晶シリコン層63の表面が酸素原子65により完全に覆われていないのではないか(つまり、酸素原子65による微結晶シリコン層63の被覆率が不十分ではないのか)と考えた。

【0108】本実施形態の電界放射型電子源の基本構成および製造方法は実施形態5と略同じであって、導電性基板たるn形シリコン基板1の主表面側に酸化した多孔質層たる多孔質多結晶シリコン層よりなる強電界ドリフ

10

20

30

40

50

ト層6が形成され、強電界ドリフト層6上に金属薄膜（例えば、金薄膜）よりなる導電性薄膜7が形成されている。また、n形シリコン基板1の裏面にはオーミック電極2が形成されている。なお、本実施形態では、導電性基板として抵抗率が導体の抵抗率に比較的近い単結晶のn形シリコン基板1（例えば、抵抗率が $0.1\Omega\text{cm}$ の(100)基板）を用いている。

【0109】したがって、本実施形態の電界放射型電子源10においても、例えば、図11に示すように、導電性薄膜7を真空中に配置するとともに導電性薄膜7に対向してコレクタ電極21を配置し、導電性薄膜7をn形シリコン基板1（オーミック電極2）に対して正極として直流電圧 V_{ps} を印加するとともに、コレクタ電極21を導電性薄膜7に対して正極として直流電圧 V_c を印加することにより、導電性基板たるn形シリコン基板1から注入された電子が強電界ドリフト部6をドリフトし導電性薄膜7を通して放出される。したがって、導電性薄膜7としては、仕事関数の小さな材料（例えば、金、アルミニウム、クロム、タングステン、ニッケル、白金など）を用いることが望ましい。また、本実施形態では導電性薄膜7を金薄膜により構成しているが、厚み方向に積層された少なくとも二層の薄膜層により構成してもよい。二層の薄膜層により構成する場合には、上層の薄膜層の材料として例えば金などを採用し、下層の薄膜層（強電界ドリフト部6側の薄膜電極層）の材料として例えば、クロム、ニッケル、白金、チタン、イリジウムなどを採用すればよい。

【0110】以下、製造方法について説明するが、本実施形態の製造方法は実施形態4、5と略同じなので、上述の図10を参照しながら説明する。

【0111】まず、n形シリコン基板1の裏面にオーミック電極2を形成した後、n形シリコン基板1の主表面上に所定膜厚（例えば、 $1.5\mu\text{m}$ ）のノンドープの多結晶シリコン層3を例えばLPCVD法によって形成（成膜）することにより図10（a）に示すような構造が得られる。なお、多結晶シリコン層3の成膜方法については実施形態4、5と同様である。

【0112】ノンドープの多結晶シリコン層3を形成した後、55wt%のフッ化水素水溶液とエタノールとを略1:1で混合した混合液よりなる電解液の入った陽極酸化処理槽を利用し、白金電極（図示せず）を負極、n形シリコン基板1（オーミック電極2）を正極として、多結晶シリコン層3に光照射を行いながら所定の条件で陽極酸化処理を行うことによって、多孔質層たる多孔質多結晶シリコン層4が形成され図10（b）に示すような構造が得られる。ここにおいて、本実施形態では、陽極酸化処理の条件として、電流密度を一定として、陽極酸化処理中に500Wのタングステンランプにより多結晶シリコン層3の表面に光照射を行い、多結晶シリコン層3の全部を多孔質化しているが、多結晶シリコン層3

の一部を多孔質化するようにしてもよい。

【0113】次に、上記多孔質層たる多孔質多結晶シリコン層4を酸化することによって強電界ドリフト層6が形成され、図10（c）に示す構造が得られる。ここにおいて、多孔質多結晶シリコン層4の酸化にあたっては、酸素（ O_2 ）とオゾン（ O_3 ）との少なくとも一方を含むガス雰囲気中で紫外光を照射して多孔質多結晶シリコン層4を酸化する（主酸化処理過程）。なお、紫外光の光源としては、紫外光ランプ（例えば、主波長成分が185nm、256nmの低圧水銀ランプ）や主波長成分が172nmのエキシマレーザなどを採用すればよい。また、紫外光の照射時間は、数分～数時間の間で適宜設定すればよい。

【0114】強電界ドリフト層6を形成した後は、強電界ドリフト層6上に導電性薄膜7を例えば蒸着法により形成することによって、図10（d）に示す構造の電界放射型電子源10が得られる。なお、本実施形態では、導電性薄膜7を蒸着法により形成しているが、導電性薄膜7の形成方法は蒸着法に限定されるものではなく、例えばスパッタ法を用いてもよい。

【0115】ところで、上述の特願平10-272340号、特願平10-272342号、特願平10-271876号に提案した製造方法では、多孔質多結晶シリコン層4を急速加熱法により酸化することで強電界ドリフト層6を形成しており、この際の酸化温度が比較的高温（800℃～900℃）なので、導電性基板として高価な石英ガラスに導電性膜を形成したものや、単結晶シリコン基板などを用いざるをえず、導電性基板の面積が制約され、例えば面積のディスプレイの実現が難しいという不具合があった。

【0116】これに対して、本実施形態の電界放射型電子源の製造方法によれば、上記多孔質多結晶シリコン層4の酸化にあたって、酸素とオゾンとの少なくとも一方を含むガス雰囲気中で紫外光を照射して上記多孔質多結晶シリコン層4を酸化することにより、従来のように多孔質多結晶シリコン層4を急速加熱法によって酸化して強電界ドリフト層を形成する場合に比べて電子の放出効率（以下、電子放出効率と称す）が高くなる。なお、電子放出効率は、上述のダイオード電流 I_{ps} と放出電子電流 I_e とから $(I_e/I_{ps}) \times 100$ で求められる値である。このように電子放出効率が高くなるのは、例えばオゾンの雰囲気中で紫外光を照射した場合、紫外光（UV光）によって図15に示す微結晶シリコン層63の最表面のシリコンのボンドが切断され、活性なオゾンからSi-O結合ができ、酸素原子5による微結晶シリコン層63の表面の被覆率が向上する（つまり、上述の図14のような理想的な状態に近づく）ためであると推考される。なお、紫外光の照射によってガスの分解が促進されるのは勿論である。

【0117】しかして、本実施形態の製造方法によれ

ば、上記多孔質多結晶シリコン層4の酸化にあたって、酸素とオゾンとの少なくとも一方を含むガス雰囲気中で紫外光を照射して上記多孔質多結晶シリコン層4を酸化することにより、電子放出効率を高めることが可能になる。また、加熱を行うことなしに多孔質多結晶シリコン層4を酸化することで強電界ドリフト部6を形成できるので、従来のように多孔質多結晶シリコン層4を急速加熱法によって酸化して強電界ドリフト部を形成する場合（この場合には800℃～900℃に加熱する必要がある）に比べて低温で強電界ドリフト部6を形成することができ、プロセス温度が低温になって導電性基板の制約が少なくなり、大面積化および低コスト化が容易になる。

【0118】（実施形態7）本実施形態の電界放射型電子源の製造方法は、実施形態6と略同じであって、上記多孔質層たる多孔質多結晶シリコン層4の酸化工程が相違するだけで、その他の工程は同じなので同じ工程についての説明は省略する。

【0119】本実施形態では、多孔質層たる多孔質多結晶シリコン層4の酸化にあたっては、酸素とオゾンとの少なくとも一方を含むガス雰囲気中でプラズマにさらすことにより上記多孔質多結晶シリコン層4を酸化する（主酸化処理過程）。ここにおいて、プラズマの生成には例えば13.56MHzの高周波を利用すればよい。13.56MHzの高周波を利用する場合のRFパワーは例えば数10W～数百Wの範囲で適宜設定することが望ましい。また、プラズマにさらす処理時間は、数分～数時間の間で適宜設定すればよい。なお、上記ガス雰囲気中で放電を起こしてプラズマを生成してもよいし、上記ガス雰囲気中で放電させなくても別のガス（例えば、不活性ガス）でプラズマを生成してもよい。

【0120】しかして、本実施形態の製造方法によれば、上記多孔質多結晶シリコン層4の酸化にあたって、酸素とオゾンとの少なくとも一方を含むガス雰囲気中でプラズマにさらすことにより上記多孔質多結晶シリコン層4を酸化することにより、従来のように多孔質多結晶シリコン層4を急速加熱法によって酸化して強電界ドリフト層6を形成する場合に比べて電子放出効率を高めることが可能になる。また、加熱を行うことなしに多孔質多結晶シリコン層4を酸化することで強電界ドリフト層6を形成できるので、従来のように多孔質多結晶シリコン層4を急速加熱法によって酸化して強電界ドリフト部を形成する場合（この場合には800℃～900℃に加熱する必要がある）に比べて低温で強電界ドリフト層6を形成することができ、プロセス温度が低温になって導電性基板の制約が少なくなり、大面積化および低コスト化が容易になる。

【0121】（実施形態8）本実施形態の電界放射型電子源の製造方法は、実施形態6と略同じであって、上記多孔質層たる多孔質多結晶シリコン層4の酸化工程が相

違するだけで、その他の工程は同じなので同じ工程についての説明は省略する。

【0122】本実施形態では、多孔質層たる多孔質多結晶シリコン層4の酸化にあたっては、少なくともオゾンを含むガス雰囲気中で加熱を行うことにより上記多孔質多結晶シリコン層を酸化する（主酸化処理過程）。ここにおいて、加熱温度は100℃～600℃、加熱時間は数分～数時間の間でそれぞれ適宜設定すればよい。なお、加熱温度は600℃より高温でもよいが、導電性基板の制約を少なくする（導電性基板として、高価な石英ガラス基板に比べて安価なガラス基板へ導電性膜などを形成した基板を使用する）という点からは、100℃～600℃の間に適宜設定することが望ましい。

【0123】しかして、本実施形態の製造方法によれば、上記多孔質多結晶シリコン層4の酸化にあたって、少なくともオゾンを含むガス雰囲気中で加熱を行うことにより上記多孔質多結晶シリコン層4を酸化することで強電界ドリフト層6を形成するので、従来のように多孔質層を急速加熱法によって酸化して強電界ドリフト層6を形成する場合に比べて電子放出効率を高めることが可能になる。また、従来のように多孔質多結晶シリコン層を急速加熱法によって酸化して強電界ドリフト層6を形成する場合（この場合には800℃～900℃に加熱する必要がある）に比べて低温で強電界ドリフト層6を形成することができ、プロセス温度が低温になって導電性基板の制約が少なくなり、大面積化および低コスト化が容易になる。

【0124】（実施形態9）本実施形態の電界放射型電子源の製造方法は、実施形態6と略同じであって、上記多孔質層たる多孔質多結晶シリコン層4の酸化工程が相違するだけで、その他の工程は同じなので同じ工程についての説明は省略する。

【0125】本実施形態では、多孔質層たる多孔質多結晶シリコン層4の酸化にあたって、紫外光を照射するとともに加熱を行うことにより上記多孔質多結晶シリコン層4を酸化する（主酸化処理過程）。ここにおいて、加熱温度は100℃～600℃、加熱時間は数分～数時間の間に適宜設定すればよい。なお、加熱温度は600℃より高温でもよいが、導電性基板の制約を少なくする（導電性基板として、高価な石英ガラス基板に比べて安価なガラス基板へ導電性膜などを形成した基板を使用する）という点からは、100℃～600℃の間に適宜設定することが望ましい。

【0126】しかして、本実施形態の製造方法によれば、上記多孔質多結晶シリコン層4の酸化にあたって、紫外光を照射するとともに加熱を行うことにより上記多孔質多結晶シリコン層4を酸化することで強電界ドリフト層6を形成するので、従来のように多孔質多結晶シリコン層を急速加熱法によって酸化して強電界ドリフト層6を形成する場合に比べて電子放出効率を高めることが

可能になる。また、従来のように多孔質層を急速加熱法によって酸化して強電界ドリフト層 6 を形成する場合に比べて低温で強電界ドリフト層 6 を形成することができ、プロセス温度が低温になって導電性基板の制約が少なくなり、大面積化および低コスト化が容易になる。

【0127】（実施形態 10）本実施形態の電界放射型電子源の製造方法は、実施形態 6 と略同じであって、上記多孔質層たる多孔質多結晶シリコン層 4 の酸化工程が相違するだけで、その他の工程は同じなので同じ工程についての説明は省略する。

【0128】本実施形態では、多孔質層たる多孔質多結晶シリコン層 4 の酸化にあたって、酸素とオゾンとの少なくとも一方を含むガス雰囲気中で紫外光を照射するとともに加熱を行うことにより上記多孔質多結晶シリコン層 4 を酸化する（主酸化処理過程）。ここにおいて、加熱温度は 100℃～600℃、加熱時間は数分～数時間の間でそれぞれ適宜設定すればよい。なお、加熱温度は 600℃より高温でもよいが、導電性基板の制約を少なくする（導電性基板として、高価な石英ガラス基板に比べて安価なガラス基板へ導電性膜などを形成した基板を使用する）という点からは、100℃～600℃の間で適宜設定することが望ましい。

【0129】しかして、本実施形態の製造方法によれば、上記多孔質多結晶シリコン層 4 の酸化にあたって、酸素とオゾンとの少なくとも一方を含むガス雰囲気中で紫外光を照射するとともに加熱を行うことにより上記多孔質多結晶シリコン層 4 を酸化することで強電界ドリフト層 6 を形成するので、従来のように多孔質多結晶シリコン層を急速加熱法によって酸化して強電界ドリフト層 6 を形成する場合に比べて電子放出効率を高めることが可能になる。また、従来のように多孔質層を急速加熱法によって酸化して強電界ドリフト層 6 を形成する場合に比べて低温で強電界ドリフト層 6 を形成することができ、プロセス温度が低温になって導電性基板の制約が少なくなり、大面積化および低コスト化が容易になる。

【0130】（実施形態 11）本実施形態の電界放射型電子源の製造方法は、実施形態 6 ないし実施形態 10 のいずれかと略同じであって、各実施形態それぞれにおける主酸化処理過程の以前と以後との少なくとも一方に、急速加熱法により上記多孔質多結晶シリコン層 4 の酸化を行う補助酸化処理過程を備えている点に特徴がある。なお、急速加熱法による補助酸化処理過程の条件としては、例えば、ランプアニール装置を使用し、乾燥酸素中で酸化温度を 600℃～900℃、酸化時間を 30 分～120 分とすればよい。

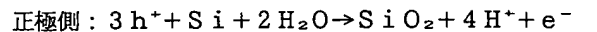
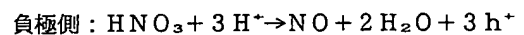
【0131】しかして、本実施形態の製造方法によれば、従来の急速加熱法による酸化処理の酸化不足を補うことができ、電子放出効率をさらに高めることが可能になる。

【0132】（実施形態 12）本実施形態の電界放射型

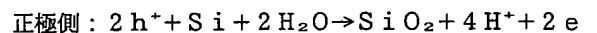
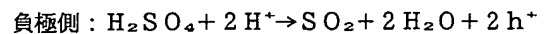
電子源の製造方法は、実施形態 6 ないし実施形態 10 のいずれかと略同じであって、各実施形態それぞれにおける主酸化処理過程の以前と以後との少なくとも一方に、酸により上記多孔質多結晶シリコン層 4 の酸化を行う補助酸化処理過程を備えている点に特徴がある。すなわち、本実施形態の製造方法としては、多孔質多結晶シリコン層 4 に、例えば、「酸による補助酸化処理過程→主酸化処理過程」、「主酸化処理過程→酸による補助酸化処理過程」、「酸による補助酸化処理過程→主酸化処理過程→熱酸化法（例えば、急速加熱法）による補助酸化処理過程」、「酸による補助酸化処理過程→熱酸化法（例えば、急速加熱法）による補助酸化処理過程→主酸化処理過程」、「主酸化処理過程→熱酸化法（例えば、急速加熱法）による補助酸化処理過程→酸による補助酸化処理過程」、「熱酸化法（例えば、急速加熱法）による補助酸化処理過程→主酸化処理過程→酸による補助酸化処理過程」、「熱酸化法（例えば、急速加熱法）による補助酸化処理過程→酸による補助酸化処理→主酸化処理過程」、「主酸化処理過程→酸による補助酸化処理過程→熱酸化法（例えば、急速加熱法）による補助酸化処理過程」、「熱酸化法（例えば、急速加熱法）による補助酸化処理過程→主酸化処理過程」、「主酸化処理過程→熱酸化法（例えば、急速加熱法）による補助酸化処理過程」などの処理を施すことより強電界ドリフト層 6 を形成すればよい。

【0133】ここに、酸による補助酸化処理過程の条件としては、酸（例えば、 HNO_3 、 H_2SO_4 、王水など）の入った処理槽を利用して（この処理槽としては、実施形態 1 で説明した陽極酸化処理に用いた処理槽を利用してもよい）、白金電極（図示せず）を負極、導電性基板たる n 形シリコン基板 1（オーミック電極 2）を正極として、所定の電流を流せばよい。

【0134】例えば、主酸化処理過程の前に多孔質多結晶シリコン層 4 を例えば希硝酸（例えば 10% の希硝酸）により酸化する際には、ホールを h^+ 、電子を e^- とすると、以下の反応が起こっていると考えられる。



また、主酸化処理過程の前に多孔質多結晶シリコン層 4 を希硫酸（例えば 10% の希硫酸）により酸化する際には、以下の反応が起こっていると考えられる。



しかして、本実施形態の製造方法によれば、従来の急速加熱法による酸化処理の酸化不足を補うことができ、電子放出効率をさらに高めることが可能になる。

【0135】（実施形態 13）ところで、上記実施形態 6 ないし実施形態 10 の製造方法では、陽極酸化処理において電解液としてフッ化水素水溶液とエタノールとの

混合液を利用しているので、シリコン原子が水素原子によって終端されることになる。このため、強電界ドリフト層6中の水素の含有量が比較的多くなって絶縁耐圧が低くなったり強電界ドリフト層6中の水素の分布が経時変化することにより、電子放出効率の経時安定性が悪くなる恐れがある。

【0136】これに対して、本実施形態の電界放射型電子源の製造方法は、実施形態6ないし実施形態10のいずれかと略同じであって、各実施形態6～10それぞれにおける主酸化処理過程の前に、酸化性溶液により上記多孔質多結晶シリコン層4の酸化を行う前酸化処理過程を備えている点に特徴がある。すなわち、本実施形態の製造方法では、多孔質多結晶シリコン層4の極表面を酸化性溶液により酸化してから、主酸化処理過程を行うことにより強電界ドリフト層6が形成される。要するに、本実施形態では、多孔質多結晶シリコン層4を陽極酸化処理により形成した際に多孔質多結晶シリコン層4のシリコン原子を終端している水素原子を、酸化性の溶液により酸素原子に置換している。

【0137】ここにおいて、酸化性溶液としては、硝酸、硫酸、塩酸、過酸化水素水からなる群より選択される1種若しくは2種以上の酸化剤を用いることが望ましい。

【0138】しかして、本実施形態の製造方法によれば、陽極酸化処理にて形成した多孔質多結晶シリコン層4の極表面層を酸化性の溶液により酸化した後に、主酸化処理過程を行っているので、強電界ドリフト層6に含まれる水素の量を少なくすることができ、電子放出効率の経時変化が少なく絶縁耐圧の高い電界放射型電子源を実現することができる。

【0139】なお、実施形態11、12それぞれにおける製造方法において、主酸化処理過程および補助酸化処理過程よりも前に上記酸化性溶液により多孔質多結晶シリコン層4の酸化を行う前酸化処理過程を備えるようにしてもよい。また、上記酸化性溶液を加熱しておくことにより、酸化速度が速くなるので、上記酸化性溶液による処理時間を短くすることができる。

【0140】本実施形態の製造方法において以下の条件を採用して電界放射型電子源を製造した。

【0141】n形シリコン基板1としては、抵抗率が $0.1\Omega\text{cm}$ 、厚さが $525\mu\text{m}$ の(100)基板を用いた。多結晶シリコン層3(図10(a)参照)の成膜は、LPCVD法により行い、成膜条件は、真空度を 20Pa 、基板温度を 640°C 、モノシランガスの流量を標準状態で $0.6\text{L}/\text{min}$ (600sccm)とした。

【0142】多結晶シリコン層3を多孔質化する陽極酸化処理は、電解液として55wt%のフッ化水素水溶液とエタノールとを略1:1で混合した電解液を用い、多結晶シリコン層3の表面を該電解液に触れるようにし、

該電解液中に浸した白金電極を負極、n形シリコン基板1(オーミック電極2)を正極として所定の電流を流した。ここに、陽極酸化期間における電流密度は $30\text{mA}/\text{cm}^2$ 一定、陽極酸化時間は10秒とした。

【0143】前酸化処理過程は、酸化性溶液として、硫酸と過酸化水素水との混合液からなる酸化性溶液を用い、多孔質多結晶シリコン層4が形成された試料を酸化性溶液に30分間浸した。

【0144】前酸化処理過程の後に、補助酸化処理過程を行った。補助酸化処理過程は、1モル重量%の硫酸溶液中で、白金電極を負極、導電性基板たるn形シリコン基板1(オーミック電極2)を正極として $20\text{mA}/\text{cm}^2$ の定電流にて電気化学的に酸化した。

【0145】その後、水洗し、更に乾燥させた後に、主酸化処理過程を行った。主酸化処理過程は、基板温度を 500°C に加熱しながらオゾンと酸素とを含むガス雰囲気中で波長 185nm および 254nm を主波長とする紫外線を主表面側に照射した。主酸化処理過程の酸化時間は1時間とした。

【0146】導電性薄膜7は蒸着法によって強電界ドリフト部6の全面へ蒸着した金薄膜をフォトリソグラフィ技術、エッチング技術などを利用してパターンニングした。また、導電性薄膜7の膜厚は 10nm とした。

【0147】以上の条件で作製した電界放射型電子源を真空チャンバ(図示せず)内に導入して、上述の図11に示すように導電性薄膜7と対向する位置にコレクタ電極21(放射電子収集電極)を配置し、真空チャンバ内の真空度を $5\times 10^{-5}\text{Pa}$ として、コレクタ電極21と導電性薄膜7との間に 100V の直流電圧 V_c を印加し、導電性薄膜7(正極)とオーミック電極2(負極)との間に印加する直流電圧 V_{ps} を種々変化させて、導電性薄膜7とオーミック電極2との間に流れるダイオード電流 I_{ps} と、電界放射型電子源10'から導電性薄膜7を通して放射される電子 e^- によりコレクタ電極21と導電性薄膜7との間に流れる放出電子電流 I_e とを測定した。その結果、放出電子電流 I_e として $10\mu\text{A}/\text{cm}^2$ という良好な放出電子電流を得ることができた。

【0148】(実施形態14)図16は実施形態6と略同じ構成の電界放射型電子源10を利用したディスプレイの一例を示す。なお、本実施形態の電界放射型電子源10は導電性薄膜7がストライプ状に形成されている点で実施形態1の電界放射型電子源10と相違する。

【0149】図16に示すディスプレイは、電界放射型電子源10の導電性薄膜7に対向配置されるガラス基板33を備え、ガラス基板33の電界放射型電子源10と対向する面にはストライプ状にコレクタ電極31が形成され、導電性薄膜7から放射される電子線によって可視光を発光する蛍光体層32がコレクタ電極31を覆うように形成されている。なお、電界放射型電子源10とガラス基板33との間の空間は真空にしてある。

【0150】このディスプレイでは、導電性薄膜7をストライプ状に形成するとともに、コレクタ電極31を導電性薄膜7に直交する方向にストライプ状に形成しておき、コレクタ電極31および導電性薄膜7を適宜選択して電圧（電界）を印加することにより、電圧を印加した導電性薄膜7からのみ電子が放出される。そして、放出された電子は、当該電子が放出された導電性薄膜7において対向するコレクタ電極31に電圧が印加されている領域から放出された電子だけが加速され、該コレクタ電極31を覆う蛍光体を光らせる。

【0151】要するに、図16に示す構成のディスプレイでは、特定の導電性薄膜7と特定のコレクタ電極31とに電圧を印加することにより、蛍光体層32のうち前記電圧が印加された導電性薄膜7、コレクタ電極31の交差する領域に対応する部分を光らせることができる。そして、電圧を印加する導電性薄膜7およびコレクタ電極31を適宜切り替えることにより、画像や文字などを表示することが可能になる。

【0152】本実施形態の電界放射型電子源10の製造方法は、実施形態6と略同じであって、所定形状（本実施形態ではストライプ状）にパターニングされた導電性薄膜7を形成した後に、実施形態6で説明したような酸素とオゾンとの少なくとも一方を含むガス雰囲気中で紫外光を照射する処理、実施形態7で説明したような酸素とオゾンとの少なくとも一方を含むガス雰囲気中でプラズマにさらす処理、実施形態8で説明したような少なくともオゾンを含むガス雰囲気中で加熱を行う処理、実施形態9で説明したような紫外光を照射するとともに加熱を行う処理、実施形態10で説明したような酸素とオゾンとの少なくとも一方を含むガス雰囲気中で紫外光を照射するとともに加熱を行う処理の少なくとも1つの処理を行う点に特徴がある。しかし、本実施形態の製造方法によれば、当該処理を行うことにより、多孔質多結晶シリコン層4の酸化に加え、当該処理以前のプロセスでの有機物による汚染を除去することができ、電子放出効率が高まる。

【0153】なお、ストライプ状の導電性薄膜7を形成するには、例えば、強電界ドリフト層6上の全面へ導電性薄膜7を形成した後に該導電性薄膜7上へフォトリソレジスト層を塗布形成し、その後、該フォトリソレジスト層をフォトリソグラフィ技術によってパターニングしてから、フォトリソレジスト層をマスクとして導電性薄膜7をエッチング加工し、フォトリソレジスト層を除去すればよい。また、ストライプ状の開口パターンを有するメタルマスクを利用して蒸着法などによって強電界ドリフト層6上へストライプ状の導電性薄膜7を形成してもよい。

【0154】また、図17は導電性基板としてガラス基板よりなる絶縁性基板11の一表面上に導電性膜12を形成した基板を用いた電界放射型電子源10'を備えたディスプレイの概略断面を示す。

【0155】図17に示すディスプレイは、電界放射型電子源10'の導電性薄膜7に対向配置されるガラス基板33を備え、ガラス基板33の電界放射型電子源10'と対向する面にはストライプ状にコレクタ電極31が形成され、導電性薄膜7から放射される電子線によって可視光を発生する蛍光体層32がコレクタ電極31にける電界放射型電子源10'との対向面側に形成されている（ここに、図17中の各蛍光体層32はそれぞれ画素を構成している）。なお、電界放射型電子源10'とガラス基板33との間の空間は真空にしてある。図17に示すディスプレイでは、絶縁性基板11がリヤプレートを構成し、ガラス基板33がフェースプレートを構成しており、対向配置された両プレート11、33間に支持用のスペーサ40を介在させて両プレート11、33の間の空間を真空に保つように構成されている。要するに、両プレート11、33間に気密空間が形成されている。また、電界放射型電子源10'とフェースプレート33との間には補強用スペーサ41を介在させてある。

【0156】この図17に示すディスプレイでは、導電性薄膜7をストライプ状に形成するとともに、導電性膜12を導電性薄膜7に直交する方向にストライプ状に形成してあり、導電性薄膜7および導電性膜12を適宜選択して電圧（電界）を印加することにより、電圧を印加した導電性薄膜7からのみ電子が放出され、対向する蛍光体層32を発生させる。したがって、電圧を印加する導電性薄膜7および導電性膜12を適宜適宜切り替えることにより、画像や文字などを表示することが可能になる。

【0157】なお、図17に示す電界放射型電子源10'の製造方法は、実施形態6と略同じであって、所定形状（本実施形態ではストライプ状）にパターニングされた導電性薄膜7を形成した後に、実施形態6で説明したような酸素とオゾンとの少なくとも一方を含むガス雰囲気中で紫外光を照射する処理、実施形態7で説明したような酸素とオゾンとの少なくとも一方を含むガス雰囲気中でプラズマにさらす処理、実施形態8で説明したような少なくともオゾンを含むガス雰囲気中で加熱を行う処理、実施形態9で説明したような紫外光を照射するとともに加熱を行う処理、実施形態10で説明したような酸素とオゾンとの少なくとも一方を含むガス雰囲気中で紫外光を照射するとともに加熱を行う処理の少なくとも1つの処理を行う点に特徴がある。しかし、本実施形態の製造方法によれば、当該処理を行うことにより、多孔質多結晶シリコン層4の酸化に加え、当該処理以前のプロセスでの有機物による汚染を除去することができ、電子放出効率が高まる。

【0158】本実施形態の製造方法において以下の条件を採用した実施例としての電界放射型電子源を製造した。

【0159】n形シリコン基板1としては、抵抗率が

10

20

30

40

50

0.1 Ω cm、厚さが525 μ mの(100)基板を用いた。多結晶シリコン層3(図1(a)参照)の成膜は、LPCVD法により行い、成膜条件は、真空度を20 Pa、基板温度を640°C、モノシランガスの流量を標準状態で0.6 L/min(600 sccm)とした。

【0160】多結晶シリコン層3を多孔質化する陽極酸化処理は、電解液として55 wt%のフッ化水素水溶液とエタノールとを略1:1で混合した電解液を用い、多結晶シリコン層3の表面を該電解液に触れるようにし、該電解液中に浸した白金電極を負極、n形シリコン基板1(オーミック電極2)を正極として所定の電流を流した。ここに、陽極酸化期間における電流密度は30 mA/cm²一定、陽極酸化時間は10秒とした。

【0161】多孔質ポリシリコン層4を急速熱酸化する条件は、酸素ガスの流量を標準状態で0.3 L/min(300 sccm)、酸化温度を900°C、酸化時間を1時間とした。

【0162】導電性薄膜7は蒸着法によって強電界ドリフト部6の全面へ蒸着した金薄膜をフォトリソグラフィ技術、エッチング技術などを利用してパターニングした。また、導電性薄膜7の膜厚は10 nmとした。

【0163】導電性薄膜7を形成した後の処理(以下、後処理と称す)としては、酸素(O₂)とオゾン(O₃)との混合ガス(2000 ppm)雰囲気中で紫外光の照射を行った。紫外光の光源としては110 Wの低圧水銀ランプを用い、加熱温度を200°C、処理時間を30分とした。なお、この後処理は、酸化処理工程である。

【0164】また、比較例1として上記後処理を行っていない電界放射型電子源を製造し、比較例2として導電性薄膜7をメタルマスクを用いて形成し上記後処理を行っていない電界放射型電子源を製造した。なお、本実施例と比較例1との違いは上記後処理の有無だけであり、本実施例と比較例2との違いは、本実施例ではフォトリソグラフィ技術などを利用して導電性薄膜7のパターニングを行ってその後に上記後処理を行っているのに対して、比較例2ではメタルマスクを用いて導電性薄膜7のパターニングを成膜時に行ってその後に上記後処理を行っていない点である。

【0165】本実施例の電界放射型電子源10を真空チャンバ(図示せず)内に導入して、上述の図11に示すように導電性薄膜7と対向する位置にコレクタ電極21(放射電子収集電極)を配置し、真空チャンバ内の真空度を5 $\times 10^{-5}$ Paとして、コレクタ電極21と導電性薄膜7との間に100 Vの直流電圧V_cを印加し、導電性薄膜7(正極)とオーミック電極2(負極)との間に印加する直流電圧V_{ps}を種々変化させて、導電性薄膜7とオーミック電極2との間に流れるダイオード電流I_{ps}と、電界放射型電子源10から導電性薄膜7を通して放射される電子e⁻によりコレクタ電極21と導電性薄膜

7との間に流れる放出電子電流I_eとを測定した。その結果を図18に示す。

【0166】図18の横軸は直流電圧V_{ps}の値を、左側の縦軸はダイオード電流I_{ps}、放出電子電流I_eそれぞれの電流密度を、右側の縦軸は電子放出効率(I_e/I_{ps} $\times 100$)を示す。また、同図中の実線の①(■)は本実施例のダイオード電流I_{ps}を、一点鎖線の②(■)は本実施例の放出電子電流I_eを、破線の③(■)は本実施形態の電子放出効率をそれぞれ示す。同様に、同図中の実線の④(□)は比較例1のダイオード電流I_{ps}を、一点鎖線の⑤(□)は比較例1の放出電子電流I_eを、破線の⑥(□)は比較例1の電子放出効率をそれぞれ示す。さらに同図中の実線の⑦(○)は比較例2のダイオード電流I_{ps}を、一点鎖線の⑧(○)は比較例2の放出電子電流I_eを、破線の⑨(○)は比較例2の電子放出効率をそれぞれ示す。

【0167】図18において、まず比較例1と比較例2とを対比すると、ダイオード電流I_{ps}の電流密度は略同じ(④、⑦参照)なのに対して、比較例1の方が比較例2に比べて放出電子電流I_eの電流密度が小さくなっている(⑤、⑧参照)ことが分かる。したがって、電子放出効率も比較例1の方が比較例2よりも小さくなっている(⑥、⑨参照)。この結果は、比較例1では導電性薄膜7のパターニングに利用したフォトレジスト層の残留レジストによる有機物の汚染が残存しているのに対して、比較例2では導電性薄膜7のパターニングにメタルマスクを利用していることで有機物の汚染が少ないためであると推考される。

【0168】次に、本実施例と比較例1とを対比すると、本実施例の方が比較例1に比べて放出電子電流I_eの電流密度が大きくなる(②、⑤参照)一方で、本実施例の方が比較例1に比べてダイオード電流I_{ps}の電流密度が小さくなっており(①、④参照)、本実施形態の方が比較例1に比べて電子放出効率が高くなっている(③、⑥参照)。

例えば、直流電圧V_{ps}を20 Vとしたとき、本実施例では、放出電子電流I_eの電流密度が比較例1の略30倍、ダイオード電流I_{ps}の電流密度が比較例1の略4分の1、電子放出効率が比較例1の略120倍になっている。すなわち、本実施例では比較例1に比べて電子放出効率が非常に高くなっている。さらに、本実施例と比較例2とを対比しても、本実施例の方が放出電子電流I_eの電流密度が大きくなっており、本実施例の方が比較例2に比べて電子放出効率が高くなっている。ここにおいて、本実施例の方が比較例2に比べて放出電子電流I_eの電流密度が高くなっているのは、上記後処理による電界放射型電子源10'の表面の清浄化の効果または強電界ドリフト層6を構成する微結晶シリコン層63の表面のシリコン酸化膜64(図5参照)の膜質の改善効果(酸素原子による被覆率の向上)のいずれかあるいは両方の効果と推考される。

【0169】

【発明の効果】請求項1の発明は、導電性基板と、導電性基板の一表面側に形成された強電界ドリフト層と、該強電界ドリフト層上に形成された導電性薄膜とを備え、導電性薄膜を導電性基板に対して正極として電圧を印加することにより導電性基板から注入された電子が強電界ドリフト層をドリフトし導電性薄膜を通して放出される電界放射型電子源であって、強電界ドリフト層は、多孔質半導体層を比較的低温で酸化する酸化工程を含むプロセスにより形成されてなるものであり、多孔質半導体層を比較的低温で酸化する酸化工程を含むプロセスにより酸化して強電界ドリフト層を形成しているため、多孔質半導体層を急速加熱法のみにより酸化して強電界ドリフト層を形成する場合に比べてプロセス温度が低温になって、導電性基板の材料の制約が少なくなり、大面積化および低コスト化が容易になるという効果がある。

【0170】請求項6の発明は、請求項1ないし請求項4の発明において、上記多孔質半導体層が、多孔質多結晶シリコンよりなるため、電子放出特性の真空度依存性が小さく且つ電子放出時にポッピング現象が発生せず安定して高効率で電子を放出することができるという効果がある。

【0171】請求項7の発明は、導電性基板と、導電性基板の一表面側に形成された酸化した多孔質半導体層よりなる強電界ドリフト層と、該強電界ドリフト層上に形成された導電性薄膜とを備え、導電性薄膜を導電性基板に対して正極として電圧を印加することにより導電性基板から注入された電子が強電界ドリフト層をドリフトし導電性薄膜を通して放出される電界放射型電子源の製造方法であって、上記多孔質半導体層の酸化にあたっては、比較的低温で上記多孔質半導体層を酸化する主酸化処理過程を備えるため、多孔質半導体層を急速加熱法により酸化して強電界ドリフト層を形成する場合に比べてプロセス温度を低温化することができ、導電性基板の材料の制約が少なくなり、大面積化および低コスト化が可能で電界放射型電子源を提供することができるという効果がある。

【0172】請求項8の発明は、請求項7の発明において、上記主酸化処理過程は、液体中で上記多孔質半導体層を酸化するので、多孔質半導体層を半導体層に陽極酸化処理を施すことにより形成する場合、陽極酸化処理に引き続いてウェット処理で多孔質半導体層を酸化することができるから、陽極酸化処理の後に急速加熱法により酸化する場合に比べてプロセスを簡略化することができるという効果がある。

【0173】請求項11の発明は、請求項10の発明において、上記電解質溶液が、酸よりなることを特徴とし、望ましい実施態様である。

【0174】請求項12の発明は、請求項7ないし請求項11の発明において、上記主酸化処理工程の以前と以

後との少なくとも一方に、熱酸化法により上記多孔質半導体層の酸化を行う補助酸化処理過程を備えるため、電子の放出効率を高めることができるという効果がある。

【0175】請求項13の発明は、請求項7ないし請求項11の発明において、上記主酸化処理過程の前に、酸化性溶液により上記多孔質半導体層の酸化を行う前酸化処理過程を備えるため、電子の放出効率を高めることができるという効果がある。

【0176】請求項14の発明は、導電性基板と、導電性基板の一表面側に形成された酸化した多孔質半導体層よりなる強電界ドリフト層と、該強電界ドリフト層上に形成された導電性薄膜とを備え、導電性薄膜を導電性基板に対して正極として電圧を印加することにより導電性基板から注入された電子が強電界ドリフト層をドリフトし導電性薄膜を通して放出される電界放射型電子源の製造方法であって、上記多孔質半導体層の酸化にあたっては、熱酸化法によって上記多孔質半導体層の酸化を行う前に酸化性溶液により上記多孔質半導体層の酸化を行う前酸化処理過程を備えるため、表面が酸化性溶液により酸化された多孔質半導体層に熱酸化法が施されていることにより、陽極酸化処理の直後に急速加熱法が施されている場合に比べて強電界ドリフト層への水素の混入が少ないため、従来のような水素の分布の経時変化による電子の放出効率の低下が少なく、また、酸化膜が緻密になりやすく、絶縁耐圧が高くなるという効果がある。

【0177】請求項15の発明は、請求項12の発明において、上記主酸化処理過程および上記補助酸化処理過程よりも前に、酸化性溶液により上記多孔質半導体層の酸化を行う前酸化処理過程を備えるため、電子の放出効率を高めることができるという効果がある。

【0178】請求項16の発明は、請求項7の発明において、上記主酸化処理過程は、酸素とオゾンとの少なくとも一方を含むガス雰囲気で上記多孔質半導体層に紫外光を照射する処理、酸素とオゾンとの少なくとも一方を含むガス雰囲気で上記多孔質半導体層をプラズマにさらす処理、少なくともオゾンを含むガス雰囲気で上記多孔質半導体層の加熱を行う処理、上記多孔質半導体層に紫外光を照射するとともに上記多孔質半導体層の加熱を行う処理、酸素とオゾンとの少なくとも一方を含むガス雰囲気で上記多孔質半導体層に紫外光を照射するとともに上記多孔質半導体層の加熱を行う処理の少なくとも1つの処理により、上記多孔質半導体層を酸化するので、多孔質半導体層を急速加熱法によって酸化して強電界ドリフト層を形成する場合に比べて電子の放出効率を高めることができ、また、多孔質半導体層を急速加熱法によって酸化して強電界ドリフト層を形成する場合に比べて低温で強電界ドリフト層を形成することができ、プロセス温度が低温になって導電性基板の制約が少なくなり、大面積化および低コスト化が容易になるという効果がある。

【0179】請求項17の発明は、導電性基板と、導電性基板の一表面側に形成された酸化した多孔質半導体層よりなる強電界ドリフト層と、該強電界ドリフト層上に形成された導電性薄膜とを備え、導電性薄膜を導電性基板に対して正極として電圧を印加することにより導電性基板から注入された電子が強電界ドリフト層をドリフトし導電性薄膜を通して放出される電界放射型電子源の製造方法であって、導電性薄膜を形成した後に、酸素とオゾンとの少なくとも一方を含むガス雰囲気中で紫外光を照射する処理、酸素とオゾンとの少なくとも一方を含むガス雰囲気中でプラズマにさらす処理、少なくともオゾンを含むガス雰囲気中で加熱を行う処理、紫外光を照射するとともに加熱を行う処理、酸素とオゾンとの少なくとも一方を含むガス雰囲気中で紫外光を照射するとともに加熱を行う処理の少なくとも1つの処理を行うので、当該処理を行うことにより当該処理以前のプロセスでの有機物による汚染を除去することができ、電子の放出効率を高めることができるという効果がある。

【0180】請求項18の発明は、請求項16または請求項17の発明において、上記主酸化処理過程の以前と以後との少なくとも一方に、熱酸化法により上記多孔質半導体層を酸化する補助酸化処理過程を備えるので、電子の放出効率を高めることができるという効果がある。

【0181】請求項19の発明は、請求項16または請求項17の発明において、上記主酸化処理過程の以前と以後との少なくとも一方に、酸により上記多孔質半導体層の酸化を行う補助酸化処理過程を備えるので、電子の放出効率を高めることができるという効果がある。

【0182】請求項20の発明は、請求項16または請求項17の発明において、上記主酸化処理過程の前に、酸化性溶液により上記多孔質半導体層の酸化を行う前酸化処理過程を備えるので、多孔質半導体層を陽極酸化処理により形成した際に多孔質半導体層の表面の原子を終端している水素原子が、酸化性溶液により酸素原子に置換されているから、前記強電界ドリフト層に含まれる水素の量を少なくすることができるとともに、前記強電界ドリフト層中の水素の分布の経時変化を少なくすることができ、経時安定性が向上するという効果がある。

【0183】請求項21の発明は、請求項18または請求項19の発明において、上記主酸化処理過程および上記補助酸化処理過程よりも前に、酸化性溶液により上記多孔質半導体層の酸化を行う前酸化処理過程を備えるので、多孔質半導体層を陽極酸化処理により形成した際に多孔質半導体層の表面の原子を終端している水素原子が、酸化性溶液により酸素原子に置換されているから、前記強電界ドリフト層に含まれる水素の量を少なくすることができるとともに、前記強電界ドリフト層中の水素の分布の経時変化を少なくすることができ、経時安定性が向上するという効果がある。

【0184】請求項22の発明は、請求項7ないし請求

項21の発明において、上記多孔質半導体層は、多孔質単結晶シリコンよりなるので、強電界ドリフト層がSiO₂の構造若しくはSiO₂の構造に近い緻密性の高い酸化膜を有するようになって、酸化膜の緻密性および膜質が向上し、電子放出効率が向上するとともに、絶縁耐圧が高くなるという効果がある。

【0185】請求項23の発明は、請求項7ないし請求項21の発明において、上記多孔質半導体層は、多孔質多結晶シリコンよりなるので、強電界ドリフト層がSiO₂の構造若しくはSiO₂の構造に近い緻密性の高い酸化膜を有するようになって、酸化膜の緻密性および膜質が向上し、電子放出効率が向上するとともに、絶縁耐圧が高くなるという効果がある。

【0186】請求項25の発明は、請求項7ないし請求項23の発明において、上記導電性基板は、絶縁性基板と絶縁性基板の一表面側に形成された導電性膜とからなるので、請求項24の発明に比べて大面積化および低コスト化を図ることができるという効果がある。

【0187】請求項31の発明は、請求項30の発明において、上記酸化性の溶液は、酸化速度が速くなるように加熱されているので、上記酸化性溶液による処理時間を短くすることができ、スループットが向上するという効果がある。

【0188】請求項32の発明は、請求項1ないし請求項6のいずれかに記載の電界放射型電子源と、該電界放射型電子源に対向配置され電界放射型電子源との間の空間が真空に保たれるフェースプレートと、フェースプレートにおける電界放射型電子源との対向面側に設けられたコレクタ電極と、コレクタ電極における電界放射型電子源との対向面側に設けられ電界放射型電子源からの電子線を受けて可視光領域の光を発光する蛍光体層とを備えてなることを特徴とするものであり、請求項1ないし請求項6のいずれかに記載の電界放射型電子源を備えているので、大面積化および低コスト化を図ることができるという効果がある。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施形態1を示す概略断面図である。

【図2】同上の製造プロセスを説明するための主要工程断面図である。

【図3】同上の他の構成例の概略断面図である。

【図4】同上の酸化過程を模式的に説明する説明図である。

【図5】同上の電子放出機構の原理説明図である。

【図6】同上の動作説明図である。

【図7】同上の一実施例の電圧電流特性図である。

【図8】実施形態4を示す概略断面図である。

【図9】同上の他の構成例を示す概略断面図である。

【図10】同上の製造プロセスを説明するための主要工程断面図である。

【図11】実施形態5の動作説明図である。

- 【図12】 同上の一実施例の電圧電流特性図である。
 【図13】 同上の他の実施例の電圧電流特性図である。
 【図14】 実施形態6に関する微結晶シリコン層の酸化状態の説明図である。
 【図15】 同上に関する微結晶シリコン層の酸化状態の説明図である。
 【図16】 実施形態14を示し、電界放射型電子源を利用したディスプレイの概略斜視図である。
 【図17】 同上を示し、他の電界放射型電子源を利用し

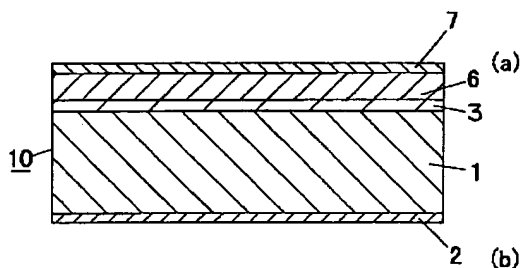
たディスプレイの概略断面図である。

【図18】 同上の特性図である。

【符号の説明】

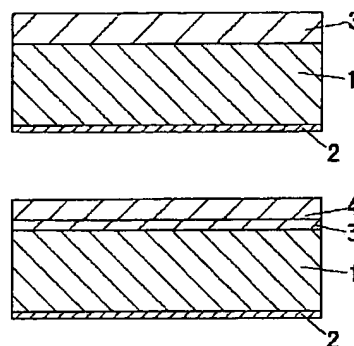
- 1 n形シリコン基板
 2 オーミック電極
 3 多結晶シリコン層
 6 強電界ドリフト層
 7 導電性薄膜
 10 電界放射型電子源

【図1】

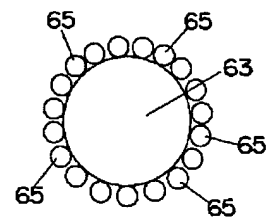


- 1 n形シリコン基板
 2 オーミック電極
 3 多結晶シリコン層
 6 強電界ドリフト層
 7 導電性薄膜
 10 電界放射型電子源

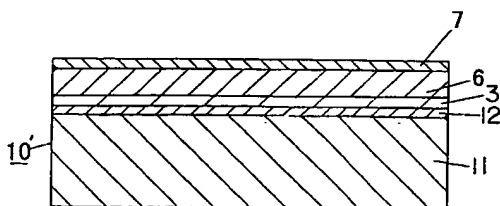
【図2】



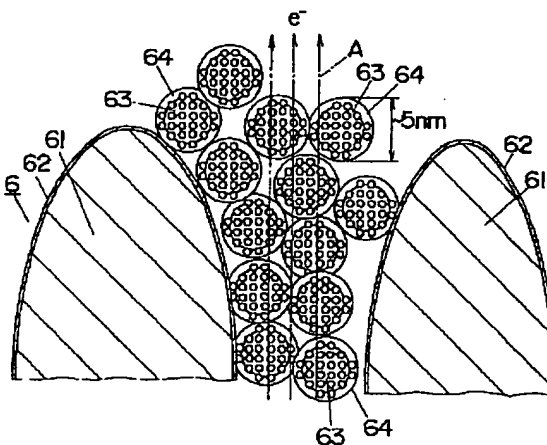
【図14】



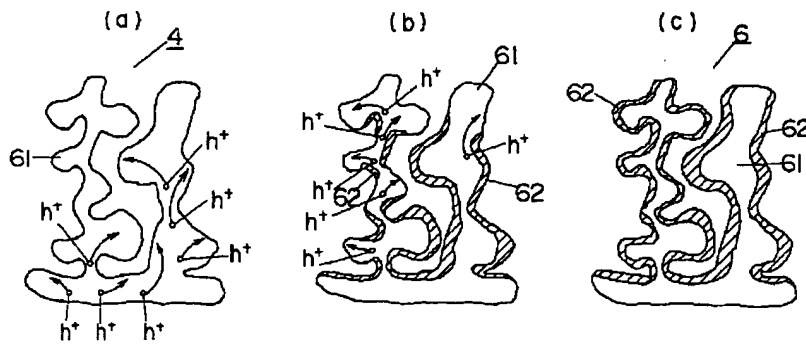
【図3】



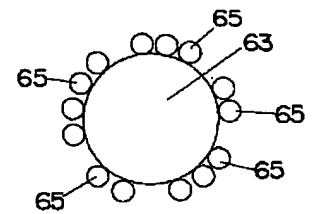
【図5】



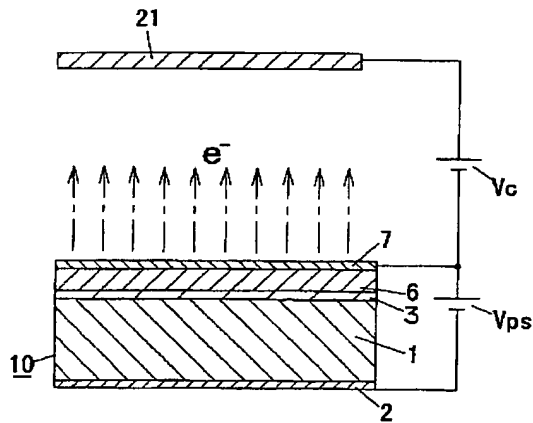
【図4】



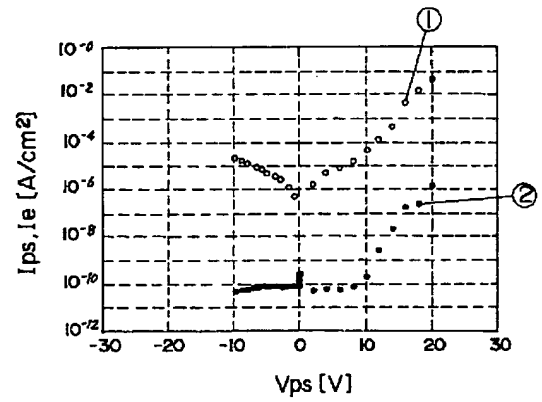
【図15】



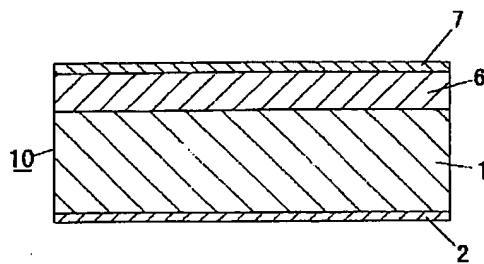
【図6】



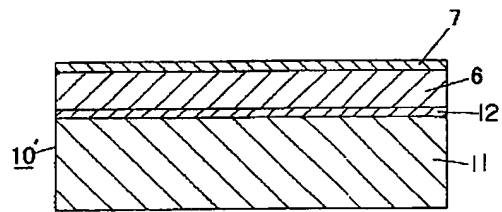
【図7】



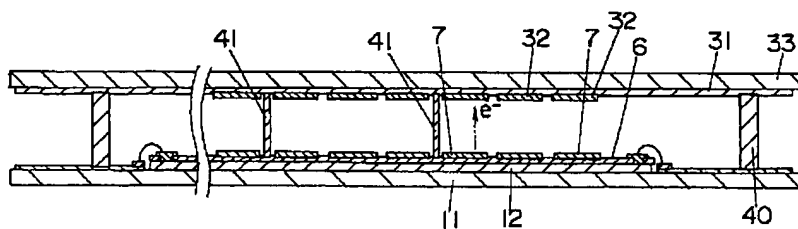
【図8】



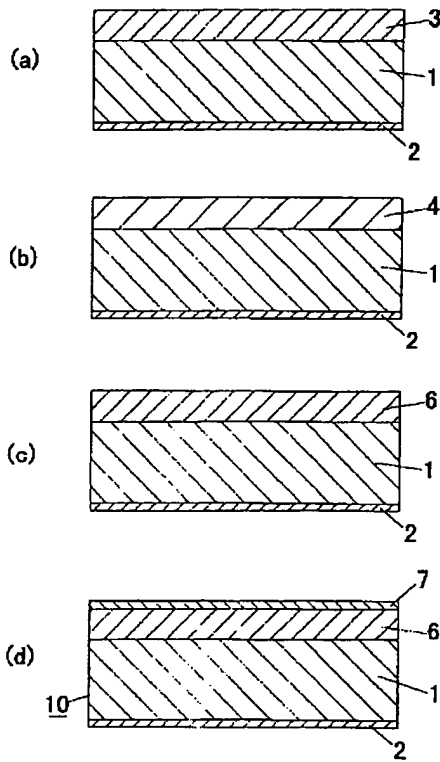
【図9】



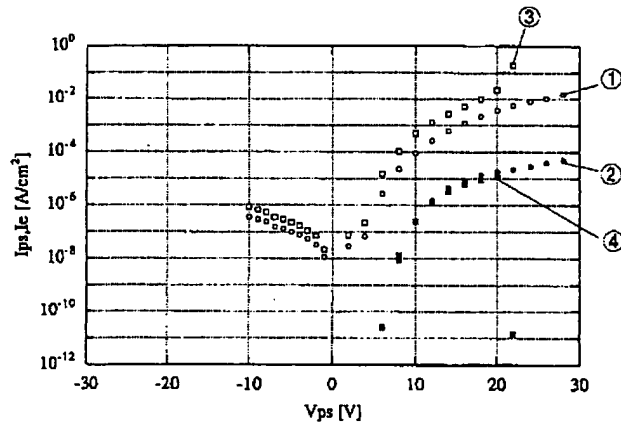
【図17】



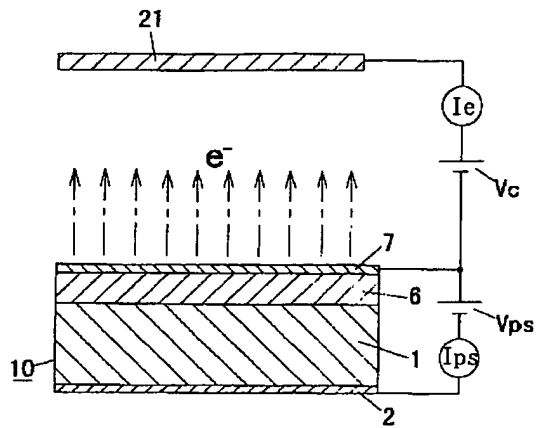
【図10】



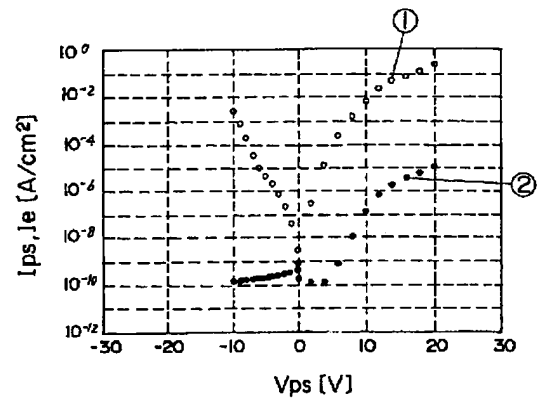
【図12】



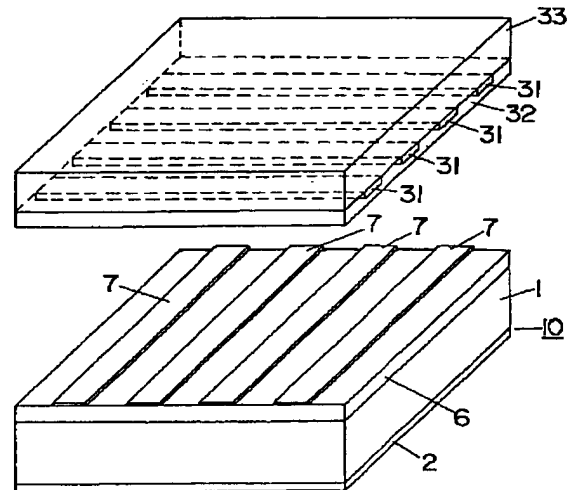
【図11】



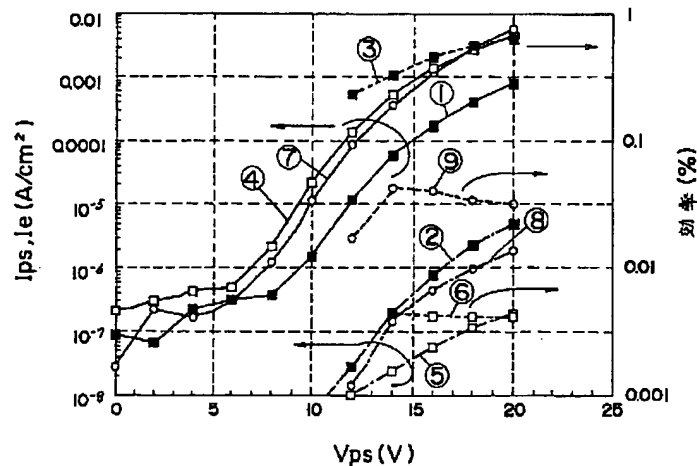
【図13】



【図16】



【図18】



【手続補正書】

【提出日】平成12年5月1日(2000.5.1)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 導電性基板と、導電性基板の一表面側に形成された強電界ドリフト層と、該強電界ドリフト層上に形成された導電性薄膜とを備え、導電性薄膜を導電性基板に対して正極として電圧を印加することにより導電性基板から注入された電子が強電界ドリフト層をドリフトし導電性薄膜を通して放出される電界放射型電子源であって、強電界ドリフト層は、多孔質半導体層を電解質溶液中で電気化学的に酸化する酸化工程を含むプロセスにより形成されてなることを特徴とする電界放射型電子源。

【請求項2】 導電性基板と、導電性基板の一表面側に形成された強電界ドリフト層と、該強電界ドリフト層上に形成された導電性薄膜とを備え、導電性薄膜を導電性基板に対して正極として電圧を印加することにより導電性基板から注入された電子が強電界ドリフト層をドリフトし導電性薄膜を通して放出される電界放射型電子源であって、強電界ドリフト層は、多孔質半導体層を比較的低温で酸化する酸化工程を含むプロセスにより形成され、且つ、少なくとも、導電性基板の上記一表面側に形成された柱状の多結晶シリコンと、多結晶シリコン間に介在するナノ構造よりなる微結晶シリコン層と、微結晶シリコン層の表面に形成され当該微結晶シリコン層の結晶粒径よりも小さな膜厚のシリコン酸化膜とからなるこ

とを特徴とする電界放射型電子源。

【請求項3】 上記酸化工程は、液体中にて多孔質半導体層を酸化する工程であることを特徴とする請求項2記載の電界放射型電子源。

【請求項4】 上記液体は、酸よりなることを特徴とする請求項3記載の電界放射型電子源。

【請求項5】 上記酸は、 HNO_3 、 H_2SO_4 、王水からなる群より選択されることを特徴とする請求項4記載の電界放射型電子源。

【請求項6】 上記多孔質半導体層は、多孔質単結晶シリコンよりなることを特徴とする請求項1ないし請求項5のいずれかに記載の電界放射型電子源。

【請求項7】 上記多孔質半導体層は、多孔質多結晶シリコンよりなることを特徴とする請求項1ないし請求項5のいずれかに記載の電界放射型電子源。

【請求項8】 導電性基板と、導電性基板の一表面側に形成された酸化した多孔質半導体層よりなる強電界ドリフト層と、該強電界ドリフト層上に形成された導電性薄膜とを備え、導電性薄膜を導電性基板に対して正極として電圧を印加することにより導電性基板から注入された電子が強電界ドリフト層をドリフトし導電性薄膜を通して放出される電界放射型電子源の製造方法であって、上記多孔質半導体層の酸化にあたっては、比較的低温で上記多孔質半導体層を酸化する主酸化処理過程を備え、該主酸化処理過程は、上記多孔質半導体層を電解質溶液中で電気化学的に酸化することを特徴とする電界放射型電子源の製造方法。

【請求項9】 導電性基板と、導電性基板の一表面側に形成された酸化した多孔質半導体層よりなる強電界ドリフト層と、該強電界ドリフト層上に形成された導電性薄

膜とを備え、強電界ドリフト層が、少なくとも、導電性基板の上記一表面側に形成された柱状の多結晶シリコンと、多結晶シリコン間に介在するナノ構造よりなる微結晶シリコン層と、微結晶シリコン層の表面に形成され当該微結晶シリコン層の結晶粒径よりも小さな膜厚のシリコン酸化膜とからなり、導電性薄膜を導電性基板に対して正極として電圧を印加することにより導電性基板から注入された電子が強電界ドリフト層をドリフトし導電性薄膜を通して放出される電界放射型電子源の製造方法であって、上記多孔質半導体層の酸化にあたっては、比較的低温で上記多孔質半導体層を酸化する主酸化処理過程を備えることを特徴とする電界放射型電子源の製造方法。

【請求項10】 上記電解質溶液は、酸よりなることを特徴とする請求項8記載の電界放射型電子源の製造方法。

【請求項11】 上記主酸化処理過程は、液体中で上記多孔質半導体層を酸化することを特徴とする請求項9記載の電界放射型電子源の製造方法。

【請求項12】 上記液体は、酸よりなることを特徴とする請求項11記載の電界放射型電子源の製造方法。

【請求項13】 上記主酸化処理過程の以前と以後との少なくとも一方に、熱酸化法により上記多孔質半導体層の酸化を行う補助酸化処理過程を備えることを特徴とする請求項8ないし請求項12のいずれかに記載の電界放射型電子源の製造方法。

【請求項14】 上記主酸化処理過程の前に、酸化性溶液により上記多孔質半導体層の酸化を行う前酸化処理過程を備えることを特徴とする請求項8ないし請求項12のいずれかに記載の電界放射型電子源の製造方法。

【請求項15】 導電性基板と、導電性基板の一表面側に形成された酸化した多孔質半導体層よりなる強電界ドリフト層と、該強電界ドリフト層上に形成された導電性薄膜とを備え、導電性薄膜を導電性基板に対して正極として電圧を印加することにより導電性基板から注入された電子が強電界ドリフト層をドリフトし導電性薄膜を通して放出される電界放射型電子源の製造方法であって、上記多孔質半導体層の酸化にあたっては、比較的低温で上記多孔質半導体層を酸化する主酸化処理過程を備え、上記主酸化処理過程の以前と以後との少なくとも一方に、熱酸化法により上記多孔質半導体層の酸化を行う補助酸化処理過程を備えることを特徴とする電界放射型電子源の製造方法。

【請求項16】 導電性基板と、導電性基板の一表面側に形成された酸化した多孔質半導体層よりなる強電界ドリフト層と、該強電界ドリフト層上に形成された導電性薄膜とを備え、導電性薄膜を導電性基板に対して正極として電圧を印加することにより導電性基板から注入された電子が強電界ドリフト層をドリフトし導電性薄膜を通して放出される電界放射型電子源の製造方法であって、

上記多孔質半導体層の酸化にあたっては、比較的低温で上記多孔質半導体層を酸化する主酸化処理過程を備え、上記主酸化処理過程の前に、酸化性溶液により上記多孔質半導体層の酸化を行う前酸化処理過程を備えることを特徴とする電界放射型電子源の製造方法。

【請求項17】 導電性基板と、導電性基板の一表面側に形成された酸化した多孔質半導体層よりなる強電界ドリフト層と、該強電界ドリフト層上に形成された導電性薄膜とを備え、導電性薄膜を導電性基板に対して正極として電圧を印加することにより導電性基板から注入された電子が強電界ドリフト層をドリフトし導電性薄膜を通して放出される電界放射型電子源の製造方法であって、上記多孔質半導体層の酸化にあたっては、熱酸化法によって上記多孔質半導体層の酸化を行う前に酸化性溶液により上記多孔質半導体層の酸化を行う前酸化処理過程を備えることを特徴とする電界放射型電子源の製造方法。

【請求項18】 導電性基板と、導電性基板の一表面側に形成された酸化した多孔質半導体層よりなる強電界ドリフト層と、該強電界ドリフト層上に形成された導電性薄膜とを備え、強電界ドリフト層が、少なくとも、導電性基板の上記一表面側に形成された柱状の多結晶シリコンと、多結晶シリコン間に介在するナノ構造よりなる微結晶シリコン層と、微結晶シリコン層の表面に形成され当該微結晶シリコン層の結晶粒径よりも小さな膜厚のシリコン酸化膜とからなり、導電性薄膜を導電性基板に対して正極として電圧を印加することにより導電性基板から注入された電子が強電界ドリフト層をドリフトし導電性薄膜を通して放出される電界放射型電子源の製造方法であって、上記多孔質半導体層の酸化にあたっては、熱酸化法によって上記多孔質半導体層の酸化を行う前に酸化性溶液により上記多孔質半導体層の酸化を行う前酸化処理過程を備えることを特徴とする電界放射型電子源の製造方法。

【請求項19】 上記主酸化処理過程および上記補助酸化処理過程よりも前に、酸化性溶液により上記多孔質半導体層の酸化を行う前酸化処理過程を備えることを特徴とする請求項13または請求項15記載の電界放射型電子源の製造方法。

【請求項20】 上記主酸化処理過程は、酸素とオゾンとの少なくとも一方を含むガス雰囲気ですべて上記多孔質半導体層に紫外光を照射する処理、酸素とオゾンとの少なくとも一方を含むガス雰囲気ですべて上記多孔質半導体層をプラズマにさらす処理、少なくともオゾンを含むガス雰囲気ですべて上記多孔質半導体層の加熱を行う処理、上記多孔質半導体層に紫外光を照射するとともに上記多孔質半導体層の加熱を行う処理、酸素とオゾンとの少なくとも一方を含むガス雰囲気ですべて上記多孔質半導体層に紫外光を照射するとともに上記多孔質半導体層の加熱を行う処理のうち、少なくとも1つの処理により、上記多孔質半導体層を酸化することを特徴とする請求項9記載の電界放射型

電子源の製造方法。

【請求項 2 1】 導電性基板と、導電性基板の一表面側に形成された酸化した多孔質半導体層よりなる強電界ドリフト層と、該強電界ドリフト層上に形成された導電性薄膜とを備え、導電性薄膜を導電性基板に対して正極として電圧を印加することにより導電性基板から注入された電子が強電界ドリフト層をドリフトし導電性薄膜を通して放出される電界放射型電子源の製造方法であって、導電性薄膜を形成した後に、酸素とオゾンとの少なくとも一方を含むガス雰囲気中で紫外光を照射する処理、酸素とオゾンとの少なくとも一方を含むガス雰囲気中でプラズマにさらす処理、少なくともオゾンを含むガス雰囲気中で加熱を行う処理、紫外光を照射するとともに加熱を行う処理、酸素とオゾンとの少なくとも一方を含むガス雰囲気中で紫外光を照射するとともに加熱を行う処理のうち、少なくとも 1 つの処理を行う主酸化処理過程を備えることを特徴とする電界放射型電子源の製造方法。

【請求項 2 2】 上記主酸化処理過程の以前と以後との少なくとも一方に、熱酸化法により上記多孔質半導体層を酸化する補助酸化処理過程を備えることを特徴とする請求項 2 0 または請求項 2 1 記載の電界放射型電子源の製造方法。

【請求項 2 3】 上記主酸化処理過程の以前と以後との少なくとも一方に、酸により上記多孔質半導体層の酸化を行う補助酸化処理過程を備えることを特徴とする請求項 2 0 または請求項 2 1 記載の電界放射型電子源の製造方法。

【請求項 2 4】 上記主酸化処理過程の前に、酸性性溶液により上記多孔質半導体層の酸化を行う前酸化処理過程を備えることを特徴とする請求項 2 0 または請求項 2 1 記載の電界放射型電子源の製造方法。

【請求項 2 5】 導電性基板と、導電性基板の一表面側に形成された酸化した多孔質半導体層よりなる強電界ドリフト層と、該強電界ドリフト層上に形成された導電性薄膜とを備え、導電性薄膜を導電性基板に対して正極として電圧を印加することにより導電性基板から注入された電子が強電界ドリフト層をドリフトし導電性薄膜を通して放出される電界放射型電子源の製造方法であって、上記多孔質半導体層の酸化にあたっては、比較的低温で上記多孔質半導体層を酸化する主酸化処理過程を備え、上記主酸化処理過程は、酸素とオゾンとの少なくとも一方を含むガス雰囲気中で上記多孔質半導体層に紫外光を照射する処理、酸素とオゾンとの少なくとも一方を含むガス雰囲気中で上記多孔質半導体層をプラズマにさらす処理、少なくともオゾンを含むガス雰囲気中で上記多孔質半導体層の加熱を行う処理、上記多孔質半導体層に紫外光を照射するとともに上記多孔質半導体層の加熱を行う処理、酸素とオゾンとの少なくとも一方を含むガス雰囲気中で上記多孔質半導体層に紫外光を照射するとともに上記多孔質半導体層の加熱を行う処理のうち、少なくとも 1

つの処理により、上記多孔質半導体層を酸化し、上記主酸化処理過程の以前と以後との少なくとも一方に、熱酸化法により上記多孔質半導体層を酸化する補助酸化処理過程を備えることを特徴とする電界放射型電子源の製造方法。

【請求項 2 6】 導電性基板と、導電性基板の一表面側に形成された酸化した多孔質半導体層よりなる強電界ドリフト層と、該強電界ドリフト層上に形成された導電性薄膜とを備え、導電性薄膜を導電性基板に対して正極として電圧を印加することにより導電性基板から注入された電子が強電界ドリフト層をドリフトし導電性薄膜を通して放出される電界放射型電子源の製造方法であって、上記多孔質半導体層の酸化にあたっては、比較的低温で上記多孔質半導体層を酸化する主酸化処理過程を備え、上記主酸化処理過程は、酸素とオゾンとの少なくとも一方を含むガス雰囲気中で上記多孔質半導体層に紫外光を照射する処理、酸素とオゾンとの少なくとも一方を含むガス雰囲気中で上記多孔質半導体層をプラズマにさらす処理、少なくともオゾンを含むガス雰囲気中で上記多孔質半導体層の加熱を行う処理、上記多孔質半導体層に紫外光を照射するとともに上記多孔質半導体層の加熱を行う処理、酸素とオゾンとの少なくとも一方を含むガス雰囲気中で上記多孔質半導体層に紫外光を照射するとともに上記多孔質半導体層の加熱を行う処理のうち、少なくとも 1 つの処理により、上記多孔質半導体層を酸化し、上記主酸化処理過程の以前と以後との少なくとも一方に、酸により上記多孔質半導体層の酸化を行う補助酸化処理過程を備えることを特徴とする電界放射型電子源の製造方法。

【請求項 2 7】 導電性基板と、導電性基板の一表面側に形成された酸化した多孔質半導体層よりなる強電界ドリフト層と、該強電界ドリフト層上に形成された導電性薄膜とを備え、導電性薄膜を導電性基板に対して正極として電圧を印加することにより導電性基板から注入された電子が強電界ドリフト層をドリフトし導電性薄膜を通して放出される電界放射型電子源の製造方法であって、上記多孔質半導体層の酸化にあたっては、比較的低温で上記多孔質半導体層を酸化する主酸化処理過程を備え、上記主酸化処理過程は、酸素とオゾンとの少なくとも一方を含むガス雰囲気中で上記多孔質半導体層に紫外光を照射する処理、酸素とオゾンとの少なくとも一方を含むガス雰囲気中で上記多孔質半導体層をプラズマにさらす処理、少なくともオゾンを含むガス雰囲気中で上記多孔質半導体層の加熱を行う処理、上記多孔質半導体層に紫外光を照射するとともに上記多孔質半導体層の加熱を行う処理、酸素とオゾンとの少なくとも一方を含むガス雰囲気中で上記多孔質半導体層に紫外光を照射するとともに上記多孔質半導体層の加熱を行う処理のうち、少なくとも 1 つの処理により、上記多孔質半導体層を酸化し、上記主酸化処理過程の前に、酸性性溶液により上記多孔質半導

体層の酸化を行う前酸化処理過程を備えることを特徴とする電界放射型電子源の製造方法。

【請求項28】 上記主酸化処理過程および上記補助酸化処理過程よりも前に、酸化性溶液により上記多孔質半導体層の酸化を行う前酸化処理過程を備えることを特徴とする請求項22または請求項23または請求項25または請求項26記載の電界放射型電子源の製造方法。

【請求項29】 上記多孔質半導体層は、多孔質単結晶シリコンよりなることを特徴とする請求項8ないし請求項28のいずれかに記載の電界放射型電子源の製造方法。

【請求項30】 上記多孔質半導体層は、多孔質多結晶シリコンよりなることを特徴とする請求項8ないし請求項28のいずれかに記載の電界放射型電子源の製造方法。

【請求項31】 上記導電性基板は、n形シリコン基板であることを特徴とする請求項8ないし請求項30のいずれかに記載の電界放射型電子源の製造方法。

【請求項32】 上記導電性基板は、絶縁性基板と絶縁性基板の一表面側に形成された導電性膜とからなることを特徴とする請求項8ないし請求項30のいずれかに記載の電界放射型電子源の製造方法。

【請求項33】 上記絶縁性基板は、ガラス基板よりなることを特徴とする請求項32記載の電界放射型電子源の製造方法。

【請求項34】 上記絶縁性基板は、セラミック基板よりなることを特徴とする請求項32記載の電界放射型電子源の製造方法。

【請求項35】 上記多孔質半導体層は、半導体層に陽極酸化処理を施すことにより形成することを特徴とする請求項8ないし請求項34のいずれかに記載の電界放射型電子源の製造方法。

【請求項36】 上記酸は、硝酸、硫酸、王水からなる群より選択されることを特徴とする請求項10または請求項12または請求項23または請求項26記載の電界放射型電子源の製造方法。

【請求項37】 上記酸化性溶液は、硝酸、硫酸、塩酸、過酸化水素水からなる群より選択される1種若しくは2種以上の酸化剤からなることを特徴とする請求項14または請求項16または請求項17または請求項18または請求項19または請求項24または請求項27または請求項28記載の電界放射型電子源の製造方法。

【請求項38】 上記酸化性の溶液は、酸化速度が速くなるように加熱されてなることを特徴とする請求項37記載の電界放射型電子源の製造方法。

【請求項39】 請求項1ないし請求項7のいずれかに記載の電界放射型電子源と、該電界放射型電子源に対向配置され電界放射型電子源との間の空間が真空中に保たれるフェースプレートと、フェースプレートにおける電界放射型電子源との対向面側に設けられたコレクタ電極

と、コレクタ電極における電界放射型電子源との対向面側に設けられ電界放射型電子源からの電子線を受けて可視光領域の光を発光する蛍光体層とを備えてなることを特徴とするディスプレイ。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0013

【補正方法】変更

【補正内容】

【0013】

【課題を解決するための手段】請求項1の発明は、導電性基板と、導電性基板の一表面側に形成された強電界ドリフト層と、該強電界ドリフト層上に形成された導電性薄膜とを備え、導電性薄膜を導電性基板に対して正極として電圧を印加することにより導電性基板から注入された電子が強電界ドリフト層をドリフトし導電性薄膜を通して放出される電界放射型電子源であって、強電界ドリフト層は、多孔質半導体層を電解質溶液中で電気化学的に酸化する酸化工程を含むプロセスにより形成されてなることを特徴とするものであり、多孔質半導体層を電解質溶液中で電気化学的に酸化する酸化工程を含むプロセスにより酸化して強電界ドリフト層を形成しているの
で、多孔質半導体層を急速加熱法のみにより酸化して強電界ドリフト層を形成する場合に比べてプロセス温度が低温になって、導電性基板の材料の制約が少なくなり、大面積化および低コスト化が容易になる。請求項2の発明は、導電性基板と、導電性基板の一表面側に形成された強電界ドリフト層と、該強電界ドリフト層上に形成された導電性薄膜とを備え、導電性薄膜を導電性基板に対して正極として電圧を印加することにより導電性基板から注入された電子が強電界ドリフト層をドリフトし導電性薄膜を通して放出される電界放射型電子源であって、強電界ドリフト層は、多孔質半導体層を比較的低温で酸化する酸化工程を含むプロセスにより形成され、且つ、少なくとも、導電性基板の上記一表面側に形成された柱状の多結晶シリコンと、多結晶シリコン間に介在するナノ構造よりなる微結晶シリコン層と、微結晶シリコン層の表面に形成され当該微結晶シリコン層の結晶粒径よりも小さな膜厚のシリコン酸化膜とからなることを特徴とするものであり、多孔質半導体層を比較的低温で酸化する酸化工程を含むプロセスにより酸化して強電界ドリフト層を形成しているの
で、多孔質半導体層を急速加熱法のみにより酸化して強電界ドリフト層を形成する場合に比べてプロセス温度が低温になって、導電性基板の材料の制約が少なくなり、大面積化および低コスト化が容易になり、しかも、強電界ドリフト層が、少なくとも、導電性基板の上記一表面側に形成された柱状の多結晶シリコンと、多結晶シリコン間に介在するナノ構造よりなる微結晶シリコン層と、微結晶シリコン層の表面に形成され当該微結晶シリコン層の結晶粒径よりも小さな膜厚の

シリコン酸化膜とからなるので、電子放出特性の真空度依存性が小さく且つ電子放出時にポッピング現象が発生せず安定して電子を放出することができる。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0014

【補正方法】変更

【補正内容】

【0014】請求項3の発明は、請求項2の発明において、上記酸化工程が、液体中にて多孔質半導体層を酸化する工程であることを特徴とする。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0015

【補正方法】変更

【補正内容】

【0015】請求項4の発明は、請求項3の発明において、上記液体が、酸よりなることを特徴とする。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0016

【補正方法】変更

【補正内容】

【0016】請求項5の発明は、請求項4の発明において、上記酸が、 HNO_3 、 H_2SO_4 、王水からなる群より選択されることを特徴とする。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0017

【補正方法】変更

【補正内容】

【0017】請求項6の発明は、請求項1ないし請求項5の発明において、上記多孔質半導体層が、多孔質単結晶シリコンよりなることを特徴とする。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0018

【補正方法】変更

【補正内容】

【0018】請求項7の発明は、請求項1ないし請求項5の発明において、上記多孔質半導体層が、多孔質多結晶シリコンよりなるので、電子放出特性の真空度依存性が小さく且つ電子放出時にポッピング現象が発生せず安定して高効率で電子を放出することができる。

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0019

【補正方法】変更

【補正内容】

【0019】請求項8の発明は、導電性基板と、導電性

基板の一表面側に形成された酸化した多孔質半導体層よりなる強電界ドリフト層と、該強電界ドリフト層上に形成された導電性薄膜とを備え、導電性薄膜を導電性基板に対して正極として電圧を印加することにより導電性基板から注入された電子が強電界ドリフト層をドリフトし導電性薄膜を通して放出される電界放射型電子源の製造方法であって、上記多孔質半導体層の酸化にあたっては、比較的低温で上記多孔質半導体層を酸化する主酸化処理過程を備え、該主酸化処理過程は、上記多孔質半導体層を電解質溶液中で電気化学的に酸化することを特徴とし、多孔質半導体層を急速加熱法により酸化して強電界ドリフト層を形成する場合に比べてプロセス温度を低温化することができて、導電性基板の材料の制約が少なくなり、大面積化および低コスト化が可能な電界放射型電子源を提供することができる。請求項9の発明は、導電性基板と、導電性基板の一表面側に形成された酸化した多孔質半導体層よりなる強電界ドリフト層と、該強電界ドリフト層上に形成された導電性薄膜とを備え、強電界ドリフト層が、少なくとも、導電性基板の上記一表面側に形成された柱状の多結晶シリコンと、多結晶シリコン間に介在するナノ構造よりなる微結晶シリコン層と、微結晶シリコン層の表面に形成され当該微結晶シリコン層の結晶粒径よりも小さな膜厚のシリコン酸化膜とからなり、導電性薄膜を導電性基板に対して正極として電圧を印加することにより導電性基板から注入された電子が強電界ドリフト層をドリフトし導電性薄膜を通して放出される電界放射型電子源の製造方法であって、上記多孔質半導体層の酸化にあたっては、比較的低温で上記多孔質半導体層を酸化する主酸化処理過程を備えることを特徴とし、多孔質半導体層を急速加熱法により酸化して強電界ドリフト層を形成する場合に比べてプロセス温度を低温化することができて、導電性基板の材料の制約が少なくなり、大面積化および低コスト化が可能で、しかも、電子放出特性の真空度依存性が小さく且つ電子放出時にポッピング現象が発生せず安定して電子を放出することが可能な電界放射型電子源を提供することができる。請求項10の発明は、請求項8の発明において、上記電解質溶液が、酸よりなることを特徴とし、望ましい実施態様である。

【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0020

【補正方法】変更

【補正内容】

【0020】請求項11の発明は、請求項9の発明において、上記主酸化処理過程は、液体中で上記多孔質半導体層を酸化するので、多孔質半導体層を半導体層に陽極酸化処理を施すことにより形成する場合、陽極酸化処理に引き続いてウェット処理で多孔質半導体層を酸化することができるから、陽極酸化処理の後に急速加熱法によ

り酸化する場合に比べてプロセスを簡略化することができる。

【手続補正 10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0021

【補正方法】変更

【補正内容】

【0021】請求項12の発明は、請求項11の発明において、上記液体が、酸よりなることを特徴とし、望ましい実施態様である。

【手続補正 11】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0022

【補正方法】削除

【手続補正 12】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0023

【補正方法】削除

【手続補正 13】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0024

【補正方法】変更

【補正内容】

【0024】請求項13の発明は、請求項8ないし請求項12の発明において、上記主酸化処理工程の以前と以後との少なくとも一方に、熱酸化法により上記多孔質半導体層の酸化を行う補助酸化処理過程を備えるので、電子の放出効率を高めることができる。

【手続補正 14】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0025

【補正方法】変更

【補正内容】

【0025】請求項14の発明は、請求項8ないし請求項12の発明において、上記主酸化処理過程の前に、酸化性溶液により上記多孔質半導体層の酸化を行う前酸化処理過程を備えるので、電子の放出効率を高めることができる。請求項15の発明は、導電性基板と、導電性基板の一表面側に形成された酸化した多孔質半導体層よりなる強電界ドリフト層と、該強電界ドリフト層上に形成された導電性薄膜とを備え、導電性薄膜を導電性基板に対して正極として電圧を印加することにより導電性基板から注入された電子が強電界ドリフト層をドリフトし導電性薄膜を通して放出される電界放射型電子源の製造方法であって、上記多孔質半導体層の酸化にあたっては、比較的低温で上記多孔質半導体層を酸化する主酸化処理過程を備え、上記主酸化処理過程の以前と以後との少なくとも一方に、熱酸化法により上記多孔質半導体層の酸化を行う補助酸化処理過程を備えることを特徴とし、多孔質半導体層を急速加熱法により酸化して強電界ドリフ

ト層を形成する場合に比べてプロセス温度を低温化することができて、導電性基板の材料の制約が少なくなり、大面積化および低コスト化が可能な電界放射型電子源を提供することができ、しかも、上記主酸化処理過程の以前と以後との少なくとも一方に、熱酸化法により上記多孔質半導体層の酸化を行う補助酸化処理過程を備えることにより、電子の放出効率を高めることができる。請求項16の発明は、導電性基板と、導電性基板の一表面側に形成された酸化した多孔質半導体層よりなる強電界ドリフト層と、該強電界ドリフト層上に形成された導電性薄膜とを備え、導電性薄膜を導電性基板に対して正極として電圧を印加することにより導電性基板から注入された電子が強電界ドリフト層をドリフトし導電性薄膜を通して放出される電界放射型電子源の製造方法であって、上記多孔質半導体層の酸化にあたっては、比較的低温で上記多孔質半導体層を酸化する主酸化処理過程を備え、上記主酸化処理過程の前に、酸化性溶液により上記多孔質半導体層の酸化を行う前酸化処理過程を備えることを特徴とし、多孔質半導体層を急速加熱法により酸化して強電界ドリフト層を形成する場合に比べてプロセス温度を低温化することができて、導電性基板の材料の制約が少なくなり、大面積化および低コスト化が可能な電界放射型電子源を提供することができ、しかも、上記主酸化処理過程の前に、酸化性溶液により上記多孔質半導体層の酸化を行う前酸化処理過程を備えることにより、電子の放出効率を高めることができる。

【手続補正 15】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0026

【補正方法】変更

【補正内容】

【0026】請求項17の発明は、導電性基板と、導電性基板の一表面側に形成された酸化した多孔質半導体層よりなる強電界ドリフト層と、該強電界ドリフト層上に形成された導電性薄膜とを備え、導電性薄膜を導電性基板に対して正極として電圧を印加することにより導電性基板から注入された電子が強電界ドリフト層をドリフトし導電性薄膜を通して放出される電界放射型電子源の製造方法であって、上記多孔質半導体層の酸化にあたっては、熱酸化法によって上記多孔質半導体層の酸化を行う前に酸化性溶液により上記多孔質半導体層の酸化を行う前酸化処理過程を備えることを特徴とし、表面が酸化性溶液により酸化された多孔質半導体層に熱酸化法が施されていることにより、陽極酸化処理の直後に急速加熱法が施されている場合に比べて強電界ドリフト層への水素の混入が少ないので、従来のような水素の分布の経時変化による電子の放出効率の低下が少なく、また、酸化膜が緻密になりやすく、絶縁耐圧が高くなる。請求項18の発明は、導電性基板と、導電性基板の一表面側に形成された酸化した多孔質半導体層よりなる強電界ドリフト

層と、該強電界ドリフト層上に形成された導電性薄膜とを備え、強電界ドリフト層が、少なくとも、導電性基板の上記一表面側に形成された柱状の多結晶シリコンと、多結晶シリコン間に介在するナノ構造よりなる微結晶シリコン層と、微結晶シリコン層の表面に形成され当該微結晶シリコン層の結晶粒径よりも小さな膜厚のシリコン酸化膜とからなり、導電性薄膜を導電性基板に対して正極として電圧を印加することにより導電性基板から注入された電子が強電界ドリフト層をドリフトし導電性薄膜を通して放出される電界放射型電子源の製造方法であって、上記多孔質半導体層の酸化にあたっては、熱酸化法によって上記多孔質半導体層の酸化を行う前に酸化性溶液により上記多孔質半導体層の酸化を行う前酸化処理過程を備えることを特徴とし、表面が酸化性溶液により酸化された多孔質半導体層に熱酸化法が施されていることにより、陽極酸化処理の直後に急速加熱法が施されている場合に比べて強電界ドリフト層への水素の混入が少ないので、従来のような水素の分布の経時変化による電子の放出効率の低下が少なく、また、酸化膜が緻密になりやすく、絶縁耐圧が高くなる。しかも、電子放出特性の真空度依存性が小さく且つ電子放出時にポッピング現象が発生せず安定して電子を放出することが可能な電界放射型電子源を提供することができる。

【手続補正16】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0027

【補正方法】変更

【補正内容】

【0027】請求項19の発明は、請求項13または請求項15の発明において、上記主酸化処理過程および上記補助酸化処理過程よりも前に、酸化性溶液により上記多孔質半導体層の酸化を行う前酸化処理過程を備えるので、電子の放出効率を高めることができる。

【手続補正17】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0028

【補正方法】変更

【補正内容】

【0028】請求項20の発明は、請求項9の発明において、上記主酸化処理過程は、酸素とオゾンとの少なくとも一方を含むガス雰囲気で上記多孔質半導体層に紫外光を照射する処理、酸素とオゾンとの少なくとも一方を含むガス雰囲気で上記多孔質半導体層をプラズマにさらす処理、少なくともオゾンを含むガス雰囲気以上記多孔質半導体層の加熱を行う処理、上記多孔質半導体層に紫外光を照射するとともに上記多孔質半導体層の加熱を行う処理、酸素とオゾンとの少なくとも一方を含むガス雰囲気以上記多孔質半導体層に紫外光を照射するとともに上記多孔質半導体層の加熱を行う処理の少なくとも1つの処理により、上記多孔質半導体層を酸化するので、多

孔質半導体層を急速加熱法によって酸化して強電界ドリフト層を形成する場合に比べて電子の放出効率を高めることができ、また、多孔質半導体層を急速加熱法によって酸化して強電界ドリフト層を形成する場合に比べて低温で強電界ドリフト層を形成することができ、プロセス温度が低温になって導電性基板の制約が少なくなり、大面積化および低コスト化が容易になる。

【手続補正18】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0029

【補正方法】変更

【補正内容】

【0029】請求項21の発明は、導電性基板と、導電性基板の一表面側に形成された酸化した多孔質半導体層よりなる強電界ドリフト層と、該強電界ドリフト層上に形成された導電性薄膜とを備え、導電性薄膜を導電性基板に対して正極として電圧を印加することにより導電性基板から注入された電子が強電界ドリフト層をドリフトし導電性薄膜を通して放出される電界放射型電子源の製造方法であって、導電性薄膜を形成した後に、酸素とオゾンとの少なくとも一方を含むガス雰囲気以上記多孔質半導体層に紫外光を照射する処理、酸素とオゾンとの少なくとも一方を含むガス雰囲気以上記多孔質半導体層に紫外光を照射するとともに加熱を行う処理、酸素とオゾンとの少なくとも一方を含むガス雰囲気以上記多孔質半導体層に紫外光を照射するとともに加熱を行う処理の少なくとも1つの処理を行うことを特徴とし、当該処理を行うことにより当該処理以前のプロセスでの有機物による汚染を除去することができ、電子の放出効率を高めることができる。

【手続補正19】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0030

【補正方法】変更

【補正内容】

【0030】請求項22の発明は、請求項20または請求項21の発明において、上記主酸化処理過程の以前と以後との少なくとも一方に、熱酸化法により上記多孔質半導体層を酸化する補助酸化処理過程を備えるので、電子の放出効率を高めることができる。

【手続補正20】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0031

【補正方法】変更

【補正内容】

【0031】請求項23の発明は、請求項20または請求項21の発明において、上記主酸化処理過程の以前と以後との少なくとも一方に、酸により上記多孔質半導体層の酸化を行う補助酸化処理過程を備えるので、電子の放出効率を高めることができる。

【手続補正21】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0032

【補正方法】変更

【補正内容】

【0032】請求項24の発明は、請求項20または請求項21の発明において、上記主酸化処理過程の前に、酸化性溶液により上記多孔質半導体層の酸化を行う前酸化処理過程を備えるので、多孔質半導体層を陽極酸化処理により形成した際に多孔質半導体層の表面の原子を終端している水素原子が、酸化性溶液により酸素原子に置換されているから、前記強電界ドリフト層に含まれる水素の量を少なくすることができるとともに、前記強電界ドリフト層中の水素の分布の経時変化を少なくすることができ、経時安定性が向上する。請求項25の発明は、導電性基板と、導電性基板の一表面側に形成された酸化した多孔質半導体層よりなる強電界ドリフト層と、該強電界ドリフト層上に形成された導電性薄膜とを備え、導電性薄膜を導電性基板に対して正極として電圧を印加することにより導電性基板から注入された電子が強電界ドリフト層をドリフトし導電性薄膜を通して放出される電界放射型電子源の製造方法であって、上記多孔質半導体層の酸化にあたっては、比較的低温で上記多孔質半導体層を酸化する主酸化処理過程を備え、上記主酸化処理過程は、酸素とオゾンとの少なくとも一方を含むガス雰囲気で上記多孔質半導体層に紫外光を照射する処理、酸素とオゾンとの少なくとも一方を含むガス雰囲気以上記多孔質半導体層をプラズマにさらす処理、少なくともオゾンを含むガス雰囲気以上記多孔質半導体層の加熱を行う処理、上記多孔質半導体層に紫外光を照射するとともに上記多孔質半導体層の加熱を行う処理、酸素とオゾンとの少なくとも一方を含むガス雰囲気以上記多孔質半導体層に紫外光を照射するとともに上記多孔質半導体層の加熱を行う処理のうち、少なくとも1つの処理により、上記多孔質半導体層を酸化し、上記主酸化処理過程の以前と以後との少なくとも一方に、熱酸化法により上記多孔質半導体層を酸化する補助酸化処理過程を備えることを特徴とし、多孔質半導体層を急速加熱法によって酸化して強電界ドリフト層を形成する場合に比べて電子の放出効率を高めることができ、また、多孔質半導体層を急速加熱法によって酸化して強電界ドリフト層を形成する場合に比べて低温で強電界ドリフト層を形成することができ、プロセス温度が低温になって導電性基板の制約が少なくなり、大面積化および低コスト化が容易になる。請求項26の発明は、導電性基板と、導電性基板の一表面側に形成された酸化した多孔質半導体層よりなる強電界ドリフト層と、該強電界ドリフト層上に形成された導電性薄膜とを備え、導電性薄膜を導電性基板に対して正極として電圧を印加することにより導電性基板から注入された電子が強電界ドリフト層をドリフトし導電

性薄膜を通して放出される電界放射型電子源の製造方法であって、上記多孔質半導体層の酸化にあたっては、比較的低温で上記多孔質半導体層を酸化する主酸化処理過程を備え、上記主酸化処理過程は、酸素とオゾンとの少なくとも一方を含むガス雰囲気以上記多孔質半導体層に紫外光を照射する処理、酸素とオゾンとの少なくとも一方を含むガス雰囲気以上記多孔質半導体層をプラズマにさらす処理、少なくともオゾンを含むガス雰囲気以上記多孔質半導体層の加熱を行う処理、上記多孔質半導体層に紫外光を照射するとともに上記多孔質半導体層の加熱を行う処理、酸素とオゾンとの少なくとも一方を含むガス雰囲気以上記多孔質半導体層に紫外光を照射するとともに上記多孔質半導体層の加熱を行う処理のうち、少なくとも1つの処理により、上記多孔質半導体層を酸化し、上記主酸化処理過程の以前と以後との少なくとも一方に、酸により上記多孔質半導体層の酸化を行う補助酸化処理過程を備えることを特徴とし、多孔質半導体層を急速加熱法によって酸化して強電界ドリフト層を形成する場合に比べて電子の放出効率を高めることができ、また、多孔質半導体層を急速加熱法によって酸化して強電界ドリフト層を形成する場合に比べて低温で強電界ドリフト層を形成することができ、プロセス温度が低温になって導電性基板の制約が少なくなり、大面積化および低コスト化が容易になる。請求項27の発明は、導電性基板と、導電性基板の一表面側に形成された酸化した多孔質半導体層よりなる強電界ドリフト層と、該強電界ドリフト層上に形成された導電性薄膜とを備え、導電性薄膜を導電性基板に対して正極として電圧を印加することにより導電性基板から注入された電子が強電界ドリフト層をドリフトし導電性薄膜を通して放出される電界放射型電子源の製造方法であって、上記多孔質半導体層の酸化にあたっては、比較的低温で上記多孔質半導体層を酸化する主酸化処理過程を備え、上記主酸化処理過程は、酸素とオゾンとの少なくとも一方を含むガス雰囲気以上記多孔質半導体層に紫外光を照射する処理、酸素とオゾンとの少なくとも一方を含むガス雰囲気以上記多孔質半導体層をプラズマにさらす処理、少なくともオゾンを含むガス雰囲気以上記多孔質半導体層の加熱を行う処理、上記多孔質半導体層に紫外光を照射するとともに上記多孔質半導体層の加熱を行う処理、酸素とオゾンとの少なくとも一方を含むガス雰囲気以上記多孔質半導体層に紫外光を照射するとともに上記多孔質半導体層の加熱を行う処理のうち、少なくとも1つの処理により、上記多孔質半導体層を酸化し、上記主酸化処理過程の前に、酸化性溶液により上記多孔質半導体層の酸化を行う前酸化処理過程を備えることを特徴とし、多孔質半導体層を急速加熱法によって酸化して強電界ドリフト層を形成する場合に比べて電子の放出効率を高めることができ、また、多孔質半導体層を急速加熱法によって酸化して強電界ドリフト層を形成する場合に比べて低温で強電界ドリフト層

を形成することができ、プロセス温度が低温になって導電性基板の制約が少なくなり、大面積化および低コスト化が容易になる。しかも、上記主酸化処理過程の前に、酸化性溶液により上記多孔質半導体層の酸化を行う前酸化処理過程を備えるので、多孔質半導体層を陽極酸化処理により形成した際に多孔質半導体層の表面の原子を終端している水素原子が、酸化性溶液により酸素原子に置換されているから、前記強電界ドリフト層に含まれる水素の量を少なくすることができるとともに、前記強電界ドリフト層中の水素の分布の経時変化を少なくすることができ、経時安定性が向上する。

【手続補正22】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0033

【補正方法】変更

【補正内容】

【0033】請求項28の発明は、請求項22または請求項23または請求項25または請求項26の発明において、上記主酸化処理過程および上記補助酸化処理過程よりも前に、酸化性溶液により上記多孔質半導体層の酸化を行う前酸化処理過程を備えるので、多孔質半導体層を陽極酸化処理により形成した際に多孔質半導体層の表面の原子を終端している水素原子が、酸化性溶液により酸素原子に置換されているから、前記強電界ドリフト層に含まれる水素の量を少なくすることができるとともに、前記強電界ドリフト層中の水素の分布の経時変化を少なくすることができ、経時安定性が向上する。

【手続補正23】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0034

【補正方法】変更

【補正内容】

【0034】請求項29の発明は、請求項8ないし請求項28の発明において、上記多孔質半導体層は、多孔質単結晶シリコンよりなるので、強電界ドリフト層がSiO₂の構造若しくはSiO₂の構造に近い緻密性の高い酸化膜を有するようになって、酸化膜の緻密性および膜質が向上し、電子放出効率が向上するとともに、絶縁耐圧が高くなる。

【手続補正24】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0035

【補正方法】変更

【補正内容】

【0035】請求項30の発明は、請求項8ないし請求項28の発明において、上記多孔質半導体層は、多孔質多結晶シリコンよりなるので、強電界ドリフト層がSiO₂の構造若しくはSiO₂の構造に近い緻密性の高い酸化膜を有するようになって、酸化膜の緻密性および膜質が向上し、電子放出効率が向上するとともに、絶縁耐圧

が高くなる。

【手続補正25】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0036

【補正方法】変更

【補正内容】

【0036】請求項31の発明は、請求項8ないし請求項30の発明において、上記導電性基板は、n形シリコン基板であることを特徴とする。

【手続補正26】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0037

【補正方法】変更

【補正内容】

【0037】請求項32の発明は、請求項8ないし請求項30の発明において、上記導電性基板は、絶縁性基板と絶縁性基板の一表面側に形成された導電性膜とからなることを特徴とし、請求項24の発明に比べて大面積化および低コスト化を図ることができる。

【手続補正27】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0038

【補正方法】変更

【補正内容】

【0038】請求項33の発明は、請求項32の発明において、上記絶縁性基板が、ガラス基板よりなることを特徴とする。

【手続補正28】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0039

【補正方法】変更

【補正内容】

【0039】請求項34の発明は、請求項32の発明において、上記絶縁性基板が、セラミック基板よりなることを特徴とする。

【手続補正29】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0040

【補正方法】変更

【補正内容】

【0040】請求項35の発明は、請求項8ないし請求項34の発明において、上記多孔質半導体層が、半導体層に陽極酸化処理を施すことにより形成することを特徴とする。

【手続補正30】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0041

【補正方法】変更

【補正内容】

【0041】請求項36の発明は、請求項10または請

請求項12または請求項23または請求項26の発明において、上記酸が、硝酸、硫酸、王水からなる群より選択されることを特徴とし、望ましい実施態様である。

【手続補正31】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0042

【補正方法】変更

【補正内容】

【0042】請求項37の発明は、請求項14または請求項16または請求項17または請求項18または請求項19または請求項24または請求項27または請求項28の発明において、上記酸化性溶液が、硝酸、硫酸、塩酸、過酸化水素水からなる群より選択される1種若しくは2種以上の酸化剤からなることを特徴とし、望ましい実施態様である。

【手続補正32】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0043

【補正方法】変更

【補正内容】

【0043】請求項38の発明は、請求項37の発明において、上記酸化性の溶液は、酸化速度が速くなるように加熱されているので、上記酸化性溶液による処理時間を短くすることができ、スループットが向上する。

【手続補正33】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0044

【補正方法】変更

【補正内容】

【0044】請求項39の発明は、請求項1ないし請求項7のいずれかに記載の電界放射型電子源と、該電界放射型電子源に対向配置され電界放射型電子源との間の空間が真空中に保たれるフェースプレートと、フェースプレートにおける電界放射型電子源との対向面側に設けられたコレクタ電極と、コレクタ電極における電界放射型電子源との対向面側に設けられ電界放射型電子源からの電子線を受けて可視光領域の光を発光する蛍光体層とを備えてなることを特徴とするものであり、請求項1ないし請求項6のいずれかに記載の電界放射型電子源を備えているので、大面積化および低コスト化を図ることができる。

【手続補正34】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0169

【補正方法】変更

【補正内容】

【0169】

【発明の効果】請求項1の発明は、導電性基板と、導電性基板の一表面側に形成された強電界ドリフト層と、該強電界ドリフト層上に形成された導電性薄膜とを備え、

導電性薄膜を導電性基板に対して正極として電圧を印加することにより導電性基板から注入された電子が強電界ドリフト層をドリフトし導電性薄膜を通して放出される電界放射型電子源であって、強電界ドリフト層は、多孔質半導体層を電解質溶液中で電気化学的に酸化する酸化工程を含むプロセスにより形成されてなるものであり、多孔質半導体層を電解質溶液中で電気化学的に酸化する酸化工程を含むプロセスにより酸化して強電界ドリフト層を形成しているので、多孔質半導体層を急速加熱法のみにより酸化して強電界ドリフト層を形成する場合に比べてプロセス温度が低温になって、導電性基板の材料の制約が少なくなり、大面積化および低コスト化が容易になるという効果がある。請求項2の発明は、導電性基板と、導電性基板の一表面側に形成された強電界ドリフト層と、該強電界ドリフト層上に形成された導電性薄膜とを備え、導電性薄膜を導電性基板に対して正極として電圧を印加することにより導電性基板から注入された電子が強電界ドリフト層をドリフトし導電性薄膜を通して放出される電界放射型電子源であって、強電界ドリフト層は、多孔質半導体層を比較的低温で酸化する酸化工程を含むプロセスにより形成され、且つ、少なくとも、導電性基板の上記一表面側に形成された柱状の多結晶シリコンと、多結晶シリコン間に介在するナノ構造よりなる微結晶シリコン層と、微結晶シリコン層の表面に形成され当該微結晶シリコン層の結晶粒径よりも小さな膜厚のシリコン酸化膜とからなるものであり、多孔質半導体層を比較的低温で酸化する酸化工程を含むプロセスにより酸化して強電界ドリフト層を形成しているので、多孔質半導体層を急速加熱法のみにより酸化して強電界ドリフト層を形成する場合に比べてプロセス温度が低温になって、導電性基板の材料の制約が少なくなり、大面積化および低コスト化が容易になるという効果があり、しかも、強電界ドリフト層が、少なくとも、導電性基板の上記一表面側に形成された柱状の多結晶シリコンと、多結晶シリコン間に介在するナノ構造よりなる微結晶シリコン層と、微結晶シリコン層の表面に形成され当該微結晶シリコン層の結晶粒径よりも小さな膜厚のシリコン酸化膜とからなるので、電子放出特性の真空度依存性が小さく且つ電子放出時にポッピング現象が発生せず安定して電子を放出することができるという効果がある。

【手続補正35】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0170

【補正方法】変更

【補正内容】

【0170】請求項7の発明は、請求項1ないし請求項5の発明において、上記多孔質半導体層が、多孔質多結晶シリコンよりなるので、電子放出特性の真空度依存性が小さく且つ電子放出時にポッピング現象が発生せず安定して高効率で電子を放出することができるという効果

がある。

【手続補正36】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0171

【補正方法】変更

【補正内容】

【0171】請求項8の発明は、導電性基板と、導電性基板の一表面側に形成された酸化した多孔質半導体層よりなる強電界ドリフト層と、該強電界ドリフト層上に形成された導電性薄膜とを備え、導電性薄膜を導電性基板に対して正極として電圧を印加することにより導電性基板から注入された電子が強電界ドリフト層をドリフトし導電性薄膜を通して放出される電界放射型電子源の製造方法であって、上記多孔質半導体層の酸化にあたっては、比較的低温で上記多孔質半導体層を酸化する主酸化処理過程を備え、該主酸化処理過程は、上記多孔質半導体層を電解質溶液中で電気化学的に酸化するので、多孔質半導体層を急速加熱法により酸化して強電界ドリフト層を形成する場合に比べてプロセス温度を低温化することができ、導電性基板の材料の制約が少なくなり、大面積化および低コスト化が可能な電界放射型電子源を提供することができるという効果がある。請求項9の発明は、導電性基板と、導電性基板の一表面側に形成された酸化した多孔質半導体層よりなる強電界ドリフト層と、該強電界ドリフト層上に形成された導電性薄膜とを備え、強電界ドリフト層が、少なくとも、導電性基板の上記一表面側に形成された柱状の多結晶シリコンと、多結晶シリコン間に介在するナノ構造よりなる微結晶シリコン層と、微結晶シリコン層の表面に形成され当該微結晶シリコン層の結晶粒径よりも小さな膜厚のシリコン酸化膜とからなり、導電性薄膜を導電性基板に対して正極として電圧を印加することにより導電性基板から注入された電子が強電界ドリフト層をドリフトし導電性薄膜を通して放出される電界放射型電子源の製造方法であって、上記多孔質半導体層の酸化にあたっては、比較的低温で上記多孔質半導体層を酸化する主酸化処理過程を備えるので、多孔質半導体層を急速加熱法により酸化して強電界ドリフト層を形成する場合に比べてプロセス温度を低温化することができ、導電性基板の材料の制約が少なくなり、大面積化および低コスト化が可能で、しかも、電子放出特性の真空度依存性が小さく且つ電子放出時にポッピング現象が発生せず安定して電子を放出することが可能な電界放射型電子源を提供することができるという効果がある。請求項10の発明は、請求項8の発明において、上記電解質溶液が、酸よりなることを特徴とし、望ましい実施態様である。

【手続補正37】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0172

【補正方法】変更

【補正内容】

【0172】請求項11の発明は、請求項9の発明において、上記主酸化処理過程は、液体中で上記多孔質半導体層を酸化するので、多孔質半導体層を半導体層に陽極酸化処理を施すことにより形成する場合、陽極酸化処理に引き続いてウェット処理で多孔質半導体層を酸化することができるから、陽極酸化処理の後に急速加熱法により酸化する場合に比べてプロセスを簡略化することができるという効果がある。

【手続補正38】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0173

【補正方法】削除

【手続補正39】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0174

【補正方法】変更

【補正内容】

【0174】請求項13の発明は、請求項8ないし請求項12の発明において、上記主酸化処理工程の以前と以後との少なくとも一方に、熱酸化法により上記多孔質半導体層の酸化を行う補助酸化処理過程を備えるので、電子の放出効率を高めることができるという効果がある。

【手続補正40】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0175

【補正方法】変更

【補正内容】

【0175】請求項14の発明は、請求項8ないし請求項12の発明において、上記主酸化処理過程の前に、酸化性溶液により上記多孔質半導体層の酸化を行う前酸化処理過程を備えるので、電子の放出効率を高めることができるという効果がある。請求項15の発明は、導電性基板と、導電性基板の一表面側に形成された酸化した多孔質半導体層よりなる強電界ドリフト層と、該強電界ドリフト層上に形成された導電性薄膜とを備え、導電性薄膜を導電性基板に対して正極として電圧を印加することにより導電性基板から注入された電子が強電界ドリフト層をドリフトし導電性薄膜を通して放出される電界放射型電子源の製造方法であって、上記多孔質半導体層の酸化にあたっては、比較的低温で上記多孔質半導体層を酸化する主酸化処理過程を備え、上記主酸化処理過程の以前と以後との少なくとも一方に、熱酸化法により上記多孔質半導体層の酸化を行う補助酸化処理過程を備えるので、多孔質半導体層を急速加熱法により酸化して強電界ドリフト層を形成する場合に比べてプロセス温度を低温化することができ、導電性基板の材料の制約が少なくなり、大面積化および低コスト化が可能な電界放射型電子源を提供することができるという効果があり、しかも、上記主酸化処理過程の以前と以後との少なくとも一

方に、熱酸化法により上記多孔質半導体層の酸化を行う補助酸化処理過程を備えることにより、電子の放出効率を高めることができるという効果がある。請求項16の発明は、導電性基板と、導電性基板の一表面側に形成された酸化した多孔質半導体層よりなる強電界ドリフト層と、該強電界ドリフト層上に形成された導電性薄膜とを備え、導電性薄膜を導電性基板に対して正極として電圧を印加することにより導電性基板から注入された電子が強電界ドリフト層をドリフトし導電性薄膜を通して放出される電界放射型電子源の製造方法であって、上記多孔質半導体層の酸化にあたっては、比較的低温で上記多孔質半導体層を酸化する主酸化処理過程を備え、上記主酸化処理過程の前に、酸化性溶液により上記多孔質半導体層の酸化を行う前酸化処理過程を備えるので、多孔質半導体層を急速加熱法により酸化して強電界ドリフト層を形成する場合に比べてプロセス温度を低温化することができ、導電性基板の材料の制約が少なくなり、大面積化および低コスト化が可能な電界放射型電子源を提供することができるという効果があり、しかも、上記主酸化処理過程の前に、酸化性溶液により上記多孔質半導体層の酸化を行う前酸化処理過程を備えることにより、電子の放出効率を高めることができるという効果がある。

【手続補正41】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0176

【補正方法】変更

【補正内容】

【0176】請求項17の発明は、導電性基板と、導電性基板の一表面側に形成された酸化した多孔質半導体層よりなる強電界ドリフト層と、該強電界ドリフト層上に形成された導電性薄膜とを備え、導電性薄膜を導電性基板に対して正極として電圧を印加することにより導電性基板から注入された電子が強電界ドリフト層をドリフトし導電性薄膜を通して放出される電界放射型電子源の製造方法であって、上記多孔質半導体層の酸化にあたっては、熱酸化法によって上記多孔質半導体層の酸化を行う前に酸化性溶液により上記多孔質半導体層の酸化を行う前酸化処理過程を備えるので、表面が酸化性溶液により酸化された多孔質半導体層に熱酸化法が施されていることにより、陽極酸化処理の直後に急速加熱法が施されている場合に比べて強電界ドリフト層への水素の混入が少なく、従来のような水素の分布の経時変化による電子の放出効率の低下が少なく、また、酸化膜が緻密になりやすく、絶縁耐圧が高くなるという効果がある。請求項18の発明は、導電性基板と、導電性基板の一表面側に形成された酸化した多孔質半導体層よりなる強電界ドリフト層と、該強電界ドリフト層上に形成された導電性薄膜とを備え、強電界ドリフト層が、少なくとも、導電性基板の上記一表面側に形成された柱状の多結晶シリコンと、多結晶シリコン間に介在するナノ構造よりなる微

結晶シリコン層と、微結晶シリコン層の表面に形成され当該微結晶シリコン層の結晶粒径よりも小さな膜厚のシリコン酸化膜とからなり、導電性薄膜を導電性基板に対して正極として電圧を印加することにより導電性基板から注入された電子が強電界ドリフト層をドリフトし導電性薄膜を通して放出される電界放射型電子源の製造方法であって、上記多孔質半導体層の酸化にあたっては、熱酸化法によって上記多孔質半導体層の酸化を行う前に酸化性溶液により上記多孔質半導体層の酸化を行う前酸化処理過程を備えるので、表面が酸化性溶液により酸化された多孔質半導体層に熱酸化法が施されていることにより、陽極酸化処理の直後に急速加熱法が施されている場合に比べて強電界ドリフト層への水素の混入が少なく、従来のような水素の分布の経時変化による電子の放出効率の低下が少なく、また、酸化膜が緻密になりやすく、絶縁耐圧が高くなるという効果がある。しかも、電子放出特性の真空度依存性が小さく且つ電子放出時にポッピング現象が発生せず安定して電子を放出することが可能な電界放射型電子源を提供することができるという効果がある。

【手続補正42】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0177

【補正方法】変更

【補正内容】

【0177】請求項19の発明は、請求項13または請求項15の発明において、上記主酸化処理過程および上記補助酸化処理過程よりも前に、酸化性溶液により上記多孔質半導体層の酸化を行う前酸化処理過程を備えるので、電子の放出効率を高めることができるという効果がある。

【手続補正43】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0178

【補正方法】変更

【補正内容】

【0178】請求項20の発明は、請求項9の発明において、上記主酸化処理過程は、酸素とオゾンとの少なくとも一方を含むガス雰囲気で上記多孔質半導体層に紫外光を照射する処理、酸素とオゾンとの少なくとも一方を含むガス雰囲気で上記多孔質半導体層をプラズマにさらす処理、少なくともオゾンを含むガス雰囲気で上記多孔質半導体層の加熱を行う処理、上記多孔質半導体層に紫外光を照射するとともに上記多孔質半導体層の加熱を行う処理、酸素とオゾンとの少なくとも一方を含むガス雰囲気で上記多孔質半導体層に紫外光を照射するとともに上記多孔質半導体層の加熱を行う処理の少なくとも1つの処理により、上記多孔質半導体層を酸化するので、多孔質半導体層を急速加熱法によって酸化して強電界ドリフト層を形成する場合に比べて電子の放出効率を高める

ことができ、また、多孔質半導体層を急速加熱法によって酸化して強電界ドリフト層を形成する場合に比べて低温で強電界ドリフト層を形成することができ、プロセス温度が低温になって導電性基板の制約が少なくなり、大面積化および低コスト化が容易になるという効果がある。

【手続補正44】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0179

【補正方法】変更

【補正内容】

【0179】請求項21の発明は、導電性基板と、導電性基板の一表面側に形成された酸化した多孔質半導体層よりなる強電界ドリフト層と、該強電界ドリフト層上に形成された導電性薄膜とを備え、導電性薄膜を導電性基板に対して正極として電圧を印加することにより導電性基板から注入された電子が強電界ドリフト層をドリフトし導電性薄膜を通して放出される電界放射型電子源の製造方法であって、導電性薄膜を形成した後に、酸素とオゾンとの少なくとも一方を含むガス雰囲気中で紫外光を照射する処理、酸素とオゾンとの少なくとも一方を含むガス雰囲気中でプラズマにさらす処理、少なくともオゾンを含むガス雰囲気中で加熱を行う処理、紫外光を照射するとともに加熱を行う処理、酸素とオゾンとの少なくとも一方を含むガス雰囲気中で紫外光を照射するとともに加熱を行う処理の少なくとも1つの処理を行うので、当該処理を行うことにより当該処理以前のプロセスでの有機物による汚染を除去することができ、電子の放出効率を高めることができるという効果がある。

【手続補正45】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0180

【補正方法】変更

【補正内容】

【0180】請求項22の発明は、請求項20または請求項21の発明において、上記主酸化処理過程の以前と以後との少なくとも一方に、熱酸化法により上記多孔質半導体層を酸化する補助酸化処理過程を備えるので、電子の放出効率を高めることができるという効果がある。

【手続補正46】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0181

【補正方法】変更

【補正内容】

【0181】請求項23の発明は、請求項20または請求項21の発明において、上記主酸化処理過程の以前と以後との少なくとも一方に、酸により上記多孔質半導体層の酸化を行う補助酸化処理過程を備えるので、電子の放出効率を高めることができるという効果がある。

【手続補正47】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0182

【補正方法】変更

【補正内容】

【0182】請求項24の発明は、請求項20または請求項21の発明において、上記主酸化処理過程の前に、酸化性溶液により上記多孔質半導体層の酸化を行う前酸化処理過程を備えるので、多孔質半導体層を陽極酸化処理により形成した際に多孔質半導体層の表面の原子を終端している水素原子が、酸化性溶液により酸素原子に置換されているから、前記強電界ドリフト層に含まれる水素の量を少なくすることができるとともに、前記強電界ドリフト層中の水素の分布の経時変化を少なくすることができ、経時安定性が向上するという効果がある。請求項25の発明は、導電性基板と、導電性基板の一表面側に形成された酸化した多孔質半導体層よりなる強電界ドリフト層と、該強電界ドリフト層上に形成された導電性薄膜とを備え、導電性薄膜を導電性基板に対して正極として電圧を印加することにより導電性基板から注入された電子が強電界ドリフト層をドリフトし導電性薄膜を通して放出される電界放射型電子源の製造方法であって、上記多孔質半導体層の酸化にあたっては、比較的低温で上記多孔質半導体層を酸化する主酸化処理過程を備え、上記主酸化処理過程は、酸素とオゾンとの少なくとも一方を含むガス雰囲気中で上記多孔質半導体層に紫外光を照射する処理、酸素とオゾンとの少なくとも一方を含むガス雰囲気中で上記多孔質半導体層をプラズマにさらす処理、少なくともオゾンを含むガス雰囲気中で上記多孔質半導体層の加熱を行う処理、上記多孔質半導体層に紫外光を照射するとともに上記多孔質半導体層の加熱を行う処理、酸素とオゾンとの少なくとも一方を含むガス雰囲気中で上記多孔質半導体層に紫外光を照射するとともに上記多孔質半導体層の加熱を行う処理のうち、少なくとも1つの処理により、上記多孔質半導体層を酸化し、上記主酸化処理過程の以前と以後との少なくとも一方に、熱酸化法により上記多孔質半導体層を酸化する補助酸化処理過程を備えるので、多孔質半導体層を急速加熱法によって酸化して強電界ドリフト層を形成する場合に比べて電子の放出効率を高めることができ、また、多孔質半導体層を急速加熱法によって酸化して強電界ドリフト層を形成する場合に比べて低温で強電界ドリフト層を形成することができ、プロセス温度が低温になって導電性基板の制約が少なくなり、大面積化および低コスト化が容易になるという効果がある。請求項26の発明は、導電性基板と、導電性基板の一表面側に形成された酸化した多孔質半導体層よりなる強電界ドリフト層と、該強電界ドリフト層上に形成された導電性薄膜とを備え、導電性薄膜を導電性基板に対して正極として電圧を印加することにより導電性基板から注入された電子が強電界ドリフト層をドリフトし導電性薄膜を通して放出される電界放射

型電子源の製造方法であって、上記多孔質半導体層の酸化にあたっては、比較的低温で上記多孔質半導体層を酸化する主酸化処理過程を備え、上記主酸化処理過程は、酸素とオゾンとの少なくとも一方を含むガス雰囲気で上記多孔質半導体層に紫外光を照射する処理、酸素とオゾンとの少なくとも一方を含むガス雰囲気で上記多孔質半導体層をプラズマにさらす処理、少なくともオゾンを含むガス雰囲気で上記多孔質半導体層の加熱を行う処理、上記多孔質半導体層に紫外光を照射するとともに上記多孔質半導体層の加熱を行う処理、酸素とオゾンとの少なくとも一方を含むガス雰囲気で上記多孔質半導体層に紫外光を照射するとともに上記多孔質半導体層の加熱を行う処理のうち、少なくとも1つの処理により、上記多孔質半導体層を酸化し、上記主酸化処理過程の以前と以後との少なくとも一方に、酸により上記多孔質半導体層の酸化を行う補助酸化処理過程を備えるので、多孔質半導体層を急速加熱法によって酸化して強電界ドリフト層を形成する場合に比べて電子の放出効率を高めることができるという効果があり、また、多孔質半導体層を急速加熱法によって酸化して強電界ドリフト層を形成する場合に比べて低温で強電界ドリフト層を形成することができ、プロセス温度が低温になって導電性基板の制約が少なくなり、大面積化および低コスト化が容易になるという効果がある。請求項27の発明は、導電性基板と、導電性基板の一表面側に形成された酸化した多孔質半導体層よりなる強電界ドリフト層と、該強電界ドリフト層上に形成された導電性薄膜とを備え、導電性薄膜を導電性基板に対して正極として電圧を印加することにより導電性基板から注入された電子が強電界ドリフト層をドリフトし導電性薄膜を通して放出される電界放射型電子源の製造方法であって、上記多孔質半導体層の酸化にあたっては、比較的低温で上記多孔質半導体層を酸化する主酸化処理過程を備え、上記主酸化処理過程は、酸素とオゾンとの少なくとも一方を含むガス雰囲気で上記多孔質半導体層に紫外光を照射する処理、酸素とオゾンとの少なくとも一方を含むガス雰囲気で上記多孔質半導体層をプラズマにさらす処理、少なくともオゾンを含むガス雰囲気で上記多孔質半導体層の加熱を行う処理、上記多孔質半導体層に紫外光を照射するとともに上記多孔質半導体層の加熱を行う処理、酸素とオゾンとの少なくとも一方を含むガス雰囲気で上記多孔質半導体層に紫外光を照射するとともに上記多孔質半導体層の加熱を行う処理のうち、少なくとも1つの処理により、上記多孔質半導体層を酸化し、上記主酸化処理過程の前に、酸化性溶液により上記多孔質半導体層の酸化を行う前酸化処理過程を備えるので、多孔質半導体層を急速加熱法によって酸化して強電界ドリフト層を形成する場合に比べて電子の放出効率を高めることができるという効果があり、また、多孔質半導体層を急速加熱法によって酸化して強電界ドリフト層を形成する場合に比べて低温で強電界ドリフト層を

形成することができ、プロセス温度が低温になって導電性基板の制約が少なくなり、大面積化および低コスト化が容易になるという効果がある。しかも、上記主酸化処理過程の前に、酸化性溶液により上記多孔質半導体層の酸化を行う前酸化処理過程を備えるので、多孔質半導体層を陽極酸化処理により形成した際に多孔質半導体層の表面の原子を終端している水素原子が、酸化性溶液により酸素原子に置換されているから、前記強電界ドリフト層に含まれる水素の量を少なくすることができるとともに、前記強電界ドリフト層中の水素の分布の経時変化を少なくすることができ、経時安定性が向上するという効果がある。

【手続補正48】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0183

【補正方法】変更

【補正内容】

【0183】請求項28の発明は、請求項22または請求項23または請求項25または請求項26の発明において、上記主酸化処理過程および上記補助酸化処理過程よりも前に、酸化性溶液により上記多孔質半導体層の酸化を行う前酸化処理過程を備えるので、多孔質半導体層を陽極酸化処理により形成した際に多孔質半導体層の表面の原子を終端している水素原子が、酸化性溶液により酸素原子に置換されているから、前記強電界ドリフト層に含まれる水素の量を少なくすることができるとともに、前記強電界ドリフト層中の水素の分布の経時変化を少なくすることができ、経時安定性が向上するという効果がある。

【手続補正49】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0184

【補正方法】変更

【補正内容】

【0184】請求項29の発明は、請求項8ないし請求項28の発明において、上記多孔質半導体層は、多孔質単結晶シリコンよりなるので、強電界ドリフト層がSiO₂の構造若しくはSiO₂の構造に近い緻密性の高い酸化膜を有するようになって、酸化膜の緻密性および膜質が向上し、電子放出効率が向上するとともに、絶縁耐圧が高くなるという効果がある。

【手続補正50】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0185

【補正方法】変更

【補正内容】

【0185】請求項30の発明は、請求項8ないし請求項28の発明において、上記多孔質半導体層は、多孔質多結晶シリコンよりなるので、強電界ドリフト層がSiO₂の構造若しくはSiO₂の構造に近い緻密性の高い酸

化膜を有するようになって、酸化膜の緻密性および膜質が向上し、電子放出効率が向上するとともに、絶縁耐圧が高くなるという効果がある。

【手続補正51】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0186

【補正方法】変更

【補正内容】

【0186】請求項32の発明は、請求項8ないし請求項30の発明において、上記導電性基板は、絶縁性基板と絶縁性基板の一表面側に形成された導電性膜とからなるので、請求項24の発明に比べて大面積化および低コスト化を図ることができるという効果がある。

【手続補正52】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0187

【補正方法】変更

【補正内容】

【0187】請求項38の発明は、請求項37の発明において、上記酸化性の溶液は、酸化速度が速くなるよう

に加熱されているので、上記酸化性溶液による処理時間を短くすることができ、スループットが向上するという効果がある。

【手続補正53】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0188

【補正方法】変更

【補正内容】

【0188】請求項39の発明は、請求項1ないし請求項7のいずれかに記載の電界放射型電子源と、該電界放射型電子源に対向配置され電界放射型電子源との間の空間が真空中に保たれるフェースプレートと、フェースプレートにおける電界放射型電子源との対向面側に設けられたコレクタ電極と、コレクタ電極における電界放射型電子源との対向面側に設けられ電界放射型電子源からの電子線を受けて可視光領域の光を発光する蛍光体層とを備えてなることを特徴とするものであり、請求項1ないし請求項6のいずれかに記載の電界放射型電子源を備えているので、大面積化および低コスト化を図ることができるという効果がある。

【手続補正書】

【提出日】平成12年7月17日(2000.7.17)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項2

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項2】導電性基板と、導電性基板の一表面側に形成された強電界ドリフト層と、該強電界ドリフト層上に形成された導電性薄膜とを備え、導電性薄膜を導電性基板に対して正極として電圧を印加することにより導電性基板から注入された電子が強電界ドリフト層をドリフトし導電性薄膜を通して放出される電界放射型電子源であって、強電界ドリフト層は、多孔質半導体層である多孔質多結晶シリコン層を比較的低温で酸化する酸化工程を含むプロセスにより形成され、少なくとも、導電性基板の上記一表面側に形成された柱状の多結晶シリコンと、多結晶シリコン間に介在するナノ構造よりなる微結晶シリコン層と、微結晶シリコン層の表面に形成され当該微結晶シリコン層の結晶粒径よりも小さな膜厚のシリコン酸化膜とからなることを特徴とする電界放射型電子源。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項9

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項9】導電性基板と、導電性基板の一表面側に形成された酸化した多孔質半導体層よりなる強電界ドリフト層と、該強電界ドリフト層上に形成された導電性薄膜とを備え、強電界ドリフト層である酸化した多孔質半導体層が、少なくとも、導電性基板の上記一表面側に形成された柱状の多結晶シリコンと、多結晶シリコン間に介在するナノ構造よりなる微結晶シリコン層と、微結晶シリコン層の表面に形成され当該微結晶シリコン層の結晶粒径よりも小さな膜厚のシリコン酸化膜とからなり、導電性薄膜を導電性基板に対して正極として電圧を印加することにより導電性基板から注入された電子が強電界ドリフト層をドリフトし導電性薄膜を通して放出される電界放射型電子源の製造方法であって、上記多孔質半導体層の酸化にあたっては、比較的低温で上記多孔質半導体層を酸化する主酸化処理過程を備えることを特徴とする電界放射型電子源の製造方法。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項18

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項18】導電性基板と、導電性基板の一表面側に形成された酸化した多孔質半導体層よりなる強電界ドリフト層と、該強電界ドリフト層上に形成された導電性薄膜とを備え、強電界ドリフト層である酸化した多孔質半導体層が、少なくとも、導電性基板の上記一表面側に形成された柱状の多結晶シリコンと、多結晶シリコン間

に介在するナノ構造よりなる微結晶シリコン層と、微結晶シリコン層の表面に形成され当該微結晶シリコン層の結晶粒径よりも小さな膜厚のシリコン酸化膜とからなり、導電性薄膜を導電性基板に対して正極として電圧を印加することにより導電性基板から注入された電子が強電界ドリフト層をドリフトし導電性薄膜を通して放出される電界放射型電子源の製造方法であって、上記多孔質半導体層の酸化にあたっては、熱酸化法によって上記多孔質半導体層の酸化を行う前に酸化性溶液により上記多孔質半導体層の酸化を行う前酸化処理過程を備えることを特徴とする電界放射型電子源の製造方法。

【手続補正 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項 38

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項 38】 上記酸化性溶液は、酸化速度が速くなるように加熱されてなることを特徴とする請求項 37 記載の電界放射型電子源の製造方法。

【手続補正 5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0013

【補正方法】変更

【補正内容】

【0013】

【課題を解決するための手段】請求項 1 の発明は、導電性基板と、導電性基板の一表面側に形成された強電界ドリフト層と、該強電界ドリフト層上に形成された導電性薄膜とを備え、導電性薄膜を導電性基板に対して正極として電圧を印加することにより導電性基板から注入された電子が強電界ドリフト層をドリフトし導電性薄膜を通して放出される電界放射型電子源であって、強電界ドリフト層は、多孔質半導体層を電解質溶液中で電気化学的に酸化する酸化工程を含むプロセスにより形成されてなることを特徴とするものであり、多孔質半導体層を電解質溶液中で電気化学的に酸化する酸化工程を含むプロセスにより酸化して強電界ドリフト層を形成しているので、多孔質半導体層を急速加熱法のみにより酸化して強電界ドリフト層を形成する場合に比べてプロセス温度が低温になって、導電性基板の材料の制約が少なくなり、大面積化および低コスト化が容易になる。請求項 2 の発明は、導電性基板と、導電性基板の一表面側に形成された強電界ドリフト層と、該強電界ドリフト層上に形成された導電性薄膜とを備え、導電性薄膜を導電性基板に対して正極として電圧を印加することにより導電性基板から注入された電子が強電界ドリフト層をドリフトし導電性薄膜を通して放出される電界放射型電子源であって、強電界ドリフト層は、多孔質半導体層である多孔質多結晶シリコン層を比較的低温で酸化する酸化工程を含むプロセスにより形成され、少なくとも、導電性基板の上記

一表面側に形成された柱状の多結晶シリコンと、多結晶シリコン間に介在するナノ構造よりなる微結晶シリコン層と、微結晶シリコン層の表面に形成され当該微結晶シリコン層の結晶粒径よりも小さな膜厚のシリコン酸化膜とからなることを特徴とするものであり、多孔質半導体層である多孔質多結晶シリコン層を比較的低温で酸化する酸化工程を含むプロセスにより酸化して強電界ドリフト層を形成しているので、多孔質半導体層を急速加熱法のみにより酸化して強電界ドリフト層を形成する場合に比べてプロセス温度が低温になって、導電性基板の材料の制約が少なくなり、大面積化および低コスト化が容易になり、しかも、強電界ドリフト層が、少なくとも、導電性基板の上記一表面側に形成された柱状の多結晶シリコンと、多結晶シリコン間に介在するナノ構造よりなる微結晶シリコン層と、微結晶シリコン層の表面に形成され当該微結晶シリコン層の結晶粒径よりも小さな膜厚のシリコン酸化膜とからなるので、電子放出特性の真空度依存性が小さく且つ電子放出時にポッピング現象が発生せず安定して電子を放出することができる。

【手続補正 6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0019

【補正方法】変更

【補正内容】

【0019】請求項 8 の発明は、導電性基板と、導電性基板の一表面側に形成された酸化した多孔質半導体層よりなる強電界ドリフト層と、該強電界ドリフト層上に形成された導電性薄膜とを備え、導電性薄膜を導電性基板に対して正極として電圧を印加することにより導電性基板から注入された電子が強電界ドリフト層をドリフトし導電性薄膜を通して放出される電界放射型電子源の製造方法であって、上記多孔質半導体層の酸化にあたっては、比較的低温で上記多孔質半導体層を酸化する主酸化処理過程を備え、該主酸化処理過程は、上記多孔質半導体層を電解質溶液中で電気化学的に酸化することを特徴とし、多孔質半導体層を急速加熱法により酸化して強電界ドリフト層を形成する場合に比べてプロセス温度を低温化することができ、導電性基板の材料の制約が少なくなり、大面積化および低コスト化が可能な電界放射型電子源を提供することができる。請求項 9 の発明は、導電性基板と、導電性基板の一表面側に形成された酸化した多孔質半導体層よりなる強電界ドリフト層と、該強電界ドリフト層上に形成された導電性薄膜とを備え、強電界ドリフト層である酸化した多孔質半導体層が、少なくとも、導電性基板の上記一表面側に形成された柱状の多結晶シリコンと、多結晶シリコン間に介在するナノ構造よりなる微結晶シリコン層と、微結晶シリコン層の表面に形成され当該微結晶シリコン層の結晶粒径よりも小さな膜厚のシリコン酸化膜とからなり、導電性薄膜を導電性基板に対して正極として電圧を印加することにより導

電性基板から注入された電子が強電界ドリフト層をドリフトし導電性薄膜を通して放出される電界放射型電子源の製造方法であって、上記多孔質半導体層の酸化にあたっては、比較的低温で上記多孔質半導体層を酸化する主酸化処理過程を備えることを特徴とし、多孔質半導体層を急速加熱法により酸化して強電界ドリフト層を形成する場合に比べてプロセス温度を低温化することができ、導電性基板の材料の制約が少なくなり、大面積化および低コスト化が可能で、しかも、電子放出特性の真空度依存性が小さく且つ電子放出時にポッピング現象が発生せず安定して電子を放出することが可能な電界放射型電子源を提供することができる。請求項10の発明は、請求項8の発明において、上記電解質溶液が、酸よりなることを特徴とし、望ましい実施態様である。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0026

【補正方法】変更

【補正内容】

【0026】請求項17の発明は、導電性基板と、導電性基板の一表面側に形成された酸化した多孔質半導体層よりなる強電界ドリフト層と、該強電界ドリフト層上に形成された導電性薄膜とを備え、導電性薄膜を導電性基板に対して正極として電圧を印加することにより導電性基板から注入された電子が強電界ドリフト層をドリフトし導電性薄膜を通して放出される電界放射型電子源の製造方法であって、上記多孔質半導体層の酸化にあたっては、熱酸化法によって上記多孔質半導体層の酸化を行う前に酸化性溶液により上記多孔質半導体層の酸化を行う前酸化処理過程を備えることを特徴とし、表面が酸化性溶液により酸化された多孔質半導体層に熱酸化法が施されていることにより、陽極酸化処理の直後に急速加熱法が施されている場合に比べて強電界ドリフト層への水素の混入が少ないので、従来のような水素の分布の経時変化による電子の放出効率の低下が少なく、また、酸化膜が緻密になりやすく、絶縁耐圧が高くなる。請求項18の発明は、導電性基板と、導電性基板の一表面側に形成された酸化した多孔質半導体層よりなる強電界ドリフト層と、該強電界ドリフト層上に形成された導電性薄膜とを備え、強電界ドリフト層である酸化した多孔質半導体層が、少なくとも、導電性基板の上記一表面側に形成された柱状の多結晶シリコンと、多結晶シリコン間に介在するナノ構造よりなる微結晶シリコン層と、微結晶シリコン層の表面に形成され当該微結晶シリコン層の結晶粒径よりも小さな膜厚のシリコン酸化膜とからなり、導電性薄膜を導電性基板に対して正極として電圧を印加することにより導電性基板から注入された電子が強電界ドリフト層をドリフトし導電性薄膜を通して放出される電界放射型電子源の製造方法であって、上記多孔質半導体層の酸化にあたっては、熱酸化法によって上記多孔質半導

体層の酸化を行う前に酸化性溶液により上記多孔質半導体層の酸化を行う前酸化処理過程を備えることを特徴とし、表面が酸化性溶液により酸化された多孔質半導体層に熱酸化法が施されていることにより、陽極酸化処理の直後に急速加熱法が施されている場合に比べて強電界ドリフト層への水素の混入が少ないので、従来のような水素の分布の経時変化による電子の放出効率の低下が少なく、また、酸化膜が緻密になりやすく、絶縁耐圧が高くなる。しかも、電子放出特性の真空度依存性が小さく且つ電子放出時にポッピング現象が発生せず安定して電子を放出することが可能な電界放射型電子源を提供することができる。

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0043

【補正方法】変更

【補正内容】

【0043】請求項38の発明は、請求項37の発明において、上記酸化性溶液は、酸化速度が速くなるように加熱されているので、上記酸化性溶液による処理時間を短くすることができ、スループットが向上する。

【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0075

【補正方法】変更

【補正内容】

【0075】これに対し、本実施形態では、上述の陽極酸化処理にて形成された多孔質半導体層（多孔質多結晶シリコン層4または多孔質単結晶シリコン）を酸（例えば、希硝酸、希硫酸、王水のいずれか）によって酸化する前に（つまり、電気化学的にシリコン酸化膜を形成する前に）、多孔質半導体層を該多孔質半導体層の極表面が酸化する程度の時間だけ酸化性溶液に浸すことにより、シリコン原子を終端している水素原子を酸素原子に置換している。ここにおいて、酸化性溶液としては、硝酸（ HNO_3 ）、硫酸（ H_2SO_4 ）、塩酸（ HCl ）、過酸化水素水（ H_2O_2 ）からなる群より選択される1種若しくは2種以上の酸化剤を用いるのが望ましい。

【手続補正10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0076

【補正方法】変更

【補正内容】

【0076】しかし、図8に示す本実施形態の電界放射型電子源10における強電界ドリフト層6は、極表面が酸化性溶液により酸化された多孔質半導体層を酸により酸化して形成されているので、多孔質半導体層を陽極酸化処理により形成した際に多孔質半導体層の表面の原子を終端している水素原子が、酸化性溶液により酸素原子に置換されているから、強電界ドリフト層6中の水素

の含有量を少なくすることができるとともに、強電界ドリフト層6中の水素の分布の経時変化を少なくすることができ、経時安定性が向上する。さらに、本実施形態では、多孔質半導体層を酸により酸化して得られる酸化膜が SiO_2 の構造もしくは SiO_2 の構造に近い構造になりやすいので、酸化膜の緻密性および膜質が向上し、電子放出効率が向上するとともに、絶縁耐圧が高くなる。ここにおいて、強電界ドリフト層6の機能は実施形態1の強電界ドリフト層6と同じである。

【手続補正11】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0077

【補正方法】変更

【補正内容】

【0077】なお、酸化性溶液を加熱することにより、酸化性溶液による酸化処理の処理時間を短くすることができ、スループットを向上させることができる。また、導電性基板としては、図9に示すようにガラス基板（あるいはセラミック基板）などの絶縁性基板11の一表面に導電性膜（例えば、ITO膜）12を形成したものであってもよい。このような絶縁性基板11の一表面に導電性膜12を形成した基板を用いる場合には、半導体基板を用いる場合に比べて、電子源の大面积化および低コスト化が可能になる。

【手続補正12】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0081

【補正方法】変更

【補正内容】

【0081】次に、多孔質シリコン層3の極表面を酸化性溶液により酸化する。なお、本実施形態では、上記酸化性溶液として、115℃に加熱された濃度が略70%の硝酸を用いて酸化時間を10分間とした。

【手続補正13】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0082

【補正方法】変更

【補正内容】

【0082】その後、上述の陽極酸化槽に新たに濃度が略10%の希硝酸を投入し、その後、この希硝酸の入った陽極酸化槽を利用して、白金電極を負極、n形シリコン基板1を正極として、定電流を流し多孔質多結晶シリコン層4を酸化することにより図10(c)に示す構造が得られる。図10(c)における6は極表面が酸化性溶液により酸化された多孔質多結晶シリコン層4を酸（本実施形態では、上述の希硝酸を用いているが、希硫酸や王水を用いてもよい）によって酸化することにより形成された強電界ドリフト層を示す。

【手続補正14】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0084

【補正方法】変更

【補正内容】

【0084】（実施形態5）本実施形態の電界放射型電子源の基本構成および製造方法は実施形態4と略同じであって、図8における強電界ドリフト層6が、多孔質多結晶シリコン層4（図10(b)参照）の極表面を酸化性溶液により酸化してから、急速加熱法によって酸化することにより形成されている点に特徴がある。なお、本実施形態では、導電性基板として抵抗率が導体の抵抗率に比較的近い単結晶のn形シリコン基板1（例えば、抵抗率が略 $0.1\Omega\text{cm}$ の(100)基板）を用いている。

【手続補正15】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0091

【補正方法】変更

【補正内容】

【0091】上述の陽極酸化処理が終了した後、多孔質多結晶シリコン層4の極表面を酸化性溶液により酸化してから、急速加熱法によって酸化することにより強電界ドリフト層6が形成され、図10(c)に示す構造が得られる。要するに、本実施形態では、多孔質多結晶シリコン層4を陽極酸化処理により形成した際に多孔質多結晶シリコン層4のシリコン原子を終端している水素原子を、酸化性溶液により酸素原子に置換している。ここにおいて、酸化性溶液としては、硝酸(HNO_3)、硫酸(H_2SO_4)、塩酸(HCl)、過酸化水素水(H_2O_2)からなる群より選択される1種若しくは2種以上の酸化剤を用いることが望ましい。

【手続補正16】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0093

【補正方法】変更

【補正内容】

【0093】しかして、上述の製造方法によれば、陽極酸化処理にて形成した多孔質多結晶シリコン層4の極表面層を酸化性溶液により酸化した後急速加熱法により急速熱酸化（熱酸化処理）を行っているから、強電界ドリフト層6に含まれる水素の量を少なくすることができるとともに、 SiO_2 の構造若しくは SiO_2 の構造に近い緻密な酸化膜を形成することができ、電子放出効率の経時変化が少なく且つ絶縁耐圧の高い電界放射型電子源を実現することができる。

【手続補正17】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0098

【補正方法】変更

【補正内容】

【0098】酸化性溶液としては、115℃に加熱した

硝酸（濃度70％）を用いた。なお、酸化性溶液を加熱しておくことにより、酸化速度が速くなるので、酸化性溶液による処理時間を短くすることができる。

【手続補正18】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0136

【補正方法】変更

【補正内容】

【0136】これに対して、本実施形態の電界放射型電子源の製造方法は、実施形態6ないし実施形態10のいずれかと略同じてあって、各実施形態6～10それぞれにおける主酸化処理過程の前に、酸化性溶液により上記多孔質多結晶シリコン層4の酸化を行う前酸化処理過程を備えている点に特徴がある。すなわち、本実施形態の製造方法では、多孔質多結晶シリコン層4の極表面を酸化性溶液により酸化してから、主酸化処理過程を行うことにより強電界ドリフト層6が形成される。要するに、本実施形態では、多孔質多結晶シリコン層4を陽極酸化処理により形成した際に多孔質多結晶シリコン層4のシリコン原子を終端している水素原子を、酸化性溶液により酸素原子に置換している。

【手続補正19】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0138

【補正方法】変更

【補正内容】

【0138】しかし、本実施形態の製造方法によれば、陽極酸化処理にて形成した多孔質多結晶シリコン層4の極表面層を酸化性溶液により酸化した後に、主酸化処理過程を行っているため、強電界ドリフト層6に含まれる水素の量を少なくすることができ、電子放出効率の経時変化が少なく絶縁耐圧の高い電界放射型電子源を実現することができる。

【手続補正20】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0169

【補正方法】変更

【補正内容】

【0169】

【発明の効果】請求項1の発明は、導電性基板と、導電性基板の一表面側に形成された強電界ドリフト層と、該強電界ドリフト層上に形成された導電性薄膜とを備え、導電性薄膜を導電性基板に対して正極として電圧を印加することにより導電性基板から注入された電子が強電界ドリフト層をドリフトし導電性薄膜を通して放出される電界放射型電子源であって、強電界ドリフト層は、多孔質半導体層を電解質溶液中で電気化学的に酸化する酸化工程を含むプロセスにより形成されてなるものであり、多孔質半導体層を電解質溶液中で電気化学的に酸化する酸化工程を含むプロセスにより酸化して強電界ドリフト

層を形成しているため、多孔質半導体層を急速加熱法のみにより酸化して強電界ドリフト層を形成する場合に比べてプロセス温度が低温になって、導電性基板の材料の制約が少なくなり、大面積化および低コスト化が容易になるという効果がある。請求項2の発明は、導電性基板と、導電性基板の一表面側に形成された強電界ドリフト層と、該強電界ドリフト層上に形成された導電性薄膜とを備え、導電性薄膜を導電性基板に対して正極として電圧を印加することにより導電性基板から注入された電子が強電界ドリフト層をドリフトし導電性薄膜を通して放出される電界放射型電子源であって、強電界ドリフト層は、多孔質半導体層である多孔質多結晶シリコン層を比較的低温で酸化する酸化工程を含むプロセスにより形成され、少なくとも、導電性基板の上記一表面側に形成された柱状の多結晶シリコンと、多結晶シリコン間に介在するナノ構造よりなる微結晶シリコン層と、微結晶シリコン層の表面に形成され当該微結晶シリコン層の結晶粒径よりも小さな膜厚のシリコン酸化膜とからなるものであり、多孔質半導体層である多孔質多結晶シリコン層を比較的低温で酸化する酸化工程を含むプロセスにより酸化して強電界ドリフト層を形成しているため、多孔質半導体層を急速加熱法のみにより酸化して強電界ドリフト層を形成する場合に比べてプロセス温度が低温になって、導電性基板の材料の制約が少なくなり、大面積化および低コスト化が容易になるという効果があり、しかも、強電界ドリフト層が、少なくとも、導電性基板の上記一表面側に形成された柱状の多結晶シリコンと、多結晶シリコン間に介在するナノ構造よりなる微結晶シリコン層と、微結晶シリコン層の表面に形成され当該微結晶シリコン層の結晶粒径よりも小さな膜厚のシリコン酸化膜とからなるため、電子放出特性の真空度依存性が小さく且つ電子放出時にポッピング現象が発生せず安定して電子を放出することができるという効果がある。

【手続補正21】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0171

【補正方法】変更

【補正内容】

【0171】請求項8の発明は、導電性基板と、導電性基板の一表面側に形成された酸化した多孔質半導体層よりなる強電界ドリフト層と、該強電界ドリフト層上に形成された導電性薄膜とを備え、導電性薄膜を導電性基板に対して正極として電圧を印加することにより導電性基板から注入された電子が強電界ドリフト層をドリフトし導電性薄膜を通して放出される電界放射型電子源の製造方法であって、上記多孔質半導体層の酸化にあたっては、比較的低温で上記多孔質半導体層を酸化する主酸化処理過程を備え、該主酸化処理過程は、上記多孔質半導体層を電解質溶液中で電気化学的に酸化するので、多孔質半導体層を急速加熱法により酸化して強電界ドリフト

層を形成する場合に比べてプロセス温度を低温化することができ、導電性基板の材料の制約が少なくなり、大面積化および低コスト化が可能な電界放射型電子源を提供することができるという効果がある。請求項9の発明は、導電性基板と、導電性基板の一表面側に形成された酸化した多孔質半導体層よりなる強電界ドリフト層と、該強電界ドリフト層上に形成された導電性薄膜とを備え、強電界ドリフト層である酸化した多孔質半導体層が、少なくとも、導電性基板の上記一表面側に形成された柱状の多結晶シリコンと、多結晶シリコン間に介在するナノ構造よりなる微結晶シリコン層と、微結晶シリコン層の表面に形成され当該微結晶シリコン層の結晶粒径よりも小さな膜厚のシリコン酸化膜とからなり、導電性薄膜を導電性基板に対して正極として電圧を印加することにより導電性基板から注入された電子が強電界ドリフト層をドリフトし導電性薄膜を通して放出される電界放射型電子源の製造方法であって、上記多孔質半導体層の酸化にあたっては、比較的低温で上記多孔質半導体層を酸化する主酸化処理過程を備えるので、多孔質半導体層を急速加熱法により酸化して強電界ドリフト層を形成する場合に比べてプロセス温度を低温化することができ、導電性基板の材料の制約が少なくなり、大面積化および低コスト化が可能で、しかも、電子放出特性の真空度依存性が小さく且つ電子放出時にポッピング現象が発生せず安定して電子を放出することが可能な電界放射型電子源を提供することができるという効果がある。請求項10の発明は、請求項8の発明において、上記電解質溶液が、酸よりなることを特徴とし、望ましい実施態様である。

【手続補正22】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0176

【補正方法】変更

【補正内容】

【0176】請求項17の発明は、導電性基板と、導電性基板の一表面側に形成された酸化した多孔質半導体層よりなる強電界ドリフト層と、該強電界ドリフト層上に形成された導電性薄膜とを備え、導電性薄膜を導電性基板に対して正極として電圧を印加することにより導電性基板から注入された電子が強電界ドリフト層をドリフトし導電性薄膜を通して放出される電界放射型電子源の製造方法であって、上記多孔質半導体層の酸化にあたっては、熱酸化法によって上記多孔質半導体層の酸化を行う前に酸化性溶液により上記多孔質半導体層の酸化を行う

前酸化処理過程を備えるので、表面が酸化性溶液により酸化された多孔質半導体層に熱酸化法が施されていることにより、陽極酸化処理の直後に急速加熱法が施されている場合に比べて強電界ドリフト層への水素の混入が少ないから、従来のような水素の分布の経時変化による電子の放出効率の低下が少なく、また、酸化膜が緻密になりやすく、絶縁耐圧が高くなるという効果がある。請求項18の発明は、導電性基板と、導電性基板の一表面側に形成された酸化した多孔質半導体層よりなる強電界ドリフト層と、該強電界ドリフト層上に形成された導電性薄膜とを備え、強電界ドリフト層である酸化した多孔質半導体層が、少なくとも、導電性基板の上記一表面側に形成された柱状の多結晶シリコンと、多結晶シリコン間に介在するナノ構造よりなる微結晶シリコン層と、微結晶シリコン層の表面に形成され当該微結晶シリコン層の結晶粒径よりも小さな膜厚のシリコン酸化膜とからなり、導電性薄膜を導電性基板に対して正極として電圧を印加することにより導電性基板から注入された電子が強電界ドリフト層をドリフトし導電性薄膜を通して放出される電界放射型電子源の製造方法であって、上記多孔質半導体層の酸化にあたっては、熱酸化法によって上記多孔質半導体層の酸化を行う前に酸化性溶液により上記多孔質半導体層の酸化を行う前酸化処理過程を備えるので、表面が酸化性溶液により酸化された多孔質半導体層に熱酸化法が施されていることにより、陽極酸化処理の直後に急速加熱法が施されている場合に比べて強電界ドリフト層への水素の混入が少ないから、従来のような水素の分布の経時変化による電子の放出効率の低下が少なく、また、酸化膜が緻密になりやすく、絶縁耐圧が高くなるという効果がある。しかも、電子放出特性の真空度依存性が小さく且つ電子放出時にポッピング現象が発生せず安定して電子を放出することが可能な電界放射型電子源を提供することができるという効果がある。

【手続補正23】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0187

【補正方法】変更

【補正内容】

【0187】請求項38の発明は、請求項37の発明において、上記酸化性溶液は、酸化速度が速くなるように加熱されているので、上記酸化性溶液による処理時間を短くすることができ、スループットが向上するという効果がある。

フロントページの続き

(31)優先権主張番号 特願平11-260302

(32)優先日 平成11年9月14日(1999. 9. 14)

(33)優先権主張国 日本(JP)

(72)発明者 相澤 浩一

大阪府門真市大字門真1048番地松下電工株式会社内

(72)発明者 菰田 卓哉

大阪府門真市大字門真1048番地松下電工株式会社内

(72)発明者 渡部 祥文

大阪府門真市大字門真1048番地松下電工株式会社内

(72)発明者 櫛原 勉

大阪府門真市大字門真1048番地松下電工株式会社内

(72)発明者 近藤 行廣

大阪府門真市大字門真1048番地松下電工株式会社内

(72)発明者 越田 信義

東京都小平市上水本町6-5-10-203

Fターム(参考) 5C031 DD17 DD19

5C036 EE01 EE14 EF01 EF06 EF09

EG12 EH04 EH11 EH26